Estudo de um Processo de Cristalização de Fitas de Silício por Zona Fundida Linear

João Carlos Cardoso Henriques

Faculdade de Ciências da Universidade de Lisboa

Estudo de um Processo de Cristalização de Fitas de Silício por Zona Fundida Linear

Relatório
de
Trabalho de Doutoramento

João Carlos Cardoso Henriques

Faculdade de Ciências da Universidade de Lisboa

Prefácio

Historicamente o crescimento de cristais, com elevado grau de perfeição cristalográfica envolve mais arte do que ciência, sendo frequentemente o resultado de um longo e paciente processo de aprendizagem por tentativa e erro. Isto é certamente verdade em todas as técnicas de crescimento de fitas de silício, e o presente trabalho não é excepção. Trata-se de uma demonstração de princípio, abordada pela via experimental, de uma técnica de cristalização de fitas de silício a partir de matéria-prima por Zona Fundida Eléctrica Linear. Os seus objectivos eram ambiciosos desde o início, dado que o desenvolvimento de uma nova técnica de cristalização é um projecto que demora décadas de investigação contínua e exige enormes recursos materiais e humanos. Na presente investigação, dado existir apenas um forno (e um operador!), os progressos possíveis ocorreram sempre de forma muito mais lenta do que o desejável. O presente relatório, que representa cerca de 90% do tempo de trabalho do doutoramento, dá agora a conhecer o presente estado da arte.

Este trabalho começa por enquadrar a técnica desenvolvida no contexto de outras afins já existentes na indústria, em operação ou desenvolvimento, que fazem uso de correntes induzidas por campos electromagnéticos para aquecimento e controlo da estabilidade do fundido, tendo em vista o incremento da qualidade dos materiais que produzem. Algumas das técnicas

expostas são ou podem vir a ser adaptados com proveito ao presente processo e constituem instrumentos para a compreensão dos complexos problemas de estabilidade inerentes às zonas fundidas criadas pela passagem de elevadas densidades de corrente eléctrica directamente nos semicondutores. Especial atenção é concedida ao trabalho de outros autores que me precederam na realização de cristalizações por zona fundida eléctrica longitudinal (i.e. segundo a direcção de cristalização) ou transversal. De referir, em particular, o trabalho de W. G. Pfann com zonas eléctricas e *lagos* de alimentação de matéria-prima, visto ter sido provavelmente o primeiro a realiza-las. Também ele sugere diversos métodos de movimentação da zona para recristalização de cristais.

As características eléctricas e térmicas específicas dos semicondutores que possibilitam o fenómeno de concentração da corrente, que está na origem das zonas eléctricas, são evidenciadas no segundo capítulo. Também aqui se expõem as ideias para, a partir daquelas zonas, cristalizar fitas de silício usando matéria-prima convencional (granular). Indicam-se métodos de estabilização e mostram-se exemplos gráficos das zonas fundidas e dos lagos de alimentação. Descreve-se seguidamente a evolução histórica da técnica, acompanhando as dificuldades encontradas e os progressos realizados em várias gerações de fornos. Faz-se referência às técnicas de recristalização de fitas por zona fundida eléctrica com bordos suportados por placas de grafite ou silício e apresentam-se resultados da caracterização dos materiais assim obtidos, nomeadamente da demonstração de rendimentos até 6,5% em células fotovoltaicas simples. Evidenciam-se detalhes técnicos dos sistemas associados à realização do lago, por concentração óptica com uma lâmpada de arco, assim como características específicas do lago e do sistema de transporte de matéria-prima até ele.

As zonas fundidas eléctricas põem problemas de controlo importantes, devido à característica resistência dinâmica (ou diferencial) negativa do silício com a temperatura. As diversas soluções encontradas neste sentido são expostas no terceiro capítulo, juntamente com uma análise das potências dissipadas nos diversos componentes do sistema. O efeito das dimensões das placas de silício nas funções eléctricas corrente, tensão, resistência e potência, e a variação da largura da zona com a corrente aplicada são também estudados em diversas configurações (potências ópticas). Mostram-se as características V(I) pondo em evidência um curioso fenómeno de histerese que nelas foi observado. Apresentam-se também os perfis e os transientes de temperatura típicos nas placas de silício com zonas eléctricas.

As sérias dificuldades encontradas na técnica no que respeita à estabilidade do sistema lago-zona e ao transporte de massa para a fita em crescimento, são objecto de estudo do quarto capítulo. Alguns destes

problemas já são conhecidos de outras técnicas nas quais a zona é originada pela passagem de corrente eléctrica de forma directa ou induzida no fundido, assim como num grande número de processos físicos e metalúrgicos. A complexidade dos mesmos é determinada pelas interacções das forças em presença nos sistemas, cuja análise requer o acoplamento de 3 ramos da física: Electrodinâmica, Hidrodinâmica e Termodinâmica. No presente caso a zona fundida não é mais do que um capilar de fluido condutor em equilíbrio por forças de gravidade, de tensão superficial e magnetoidrodinâmicas. Expõem por isso alguns princípios físicos elementares aplicáveis aos fenómenos em causa e procuram-se explicações (tentativas) para as instabilidades observadas, em particular de ondulação da zona e dos seus modos característicos de ruptura, por analogia com fenómenos típicos observados (noutros contextos) em tubos de fluidos condutores, mostrando as causas e condições para o seu desenvolvimento. Mostra-se, em especial, o efeito do *pinch* electromagnético e dão-se sugestões para a resolução do problema de transporte de massa.

Finalmente conclui-se fazendo um revisão dos principais resultados obtidos e mostrando que muitos problemas permanecem ainda por explicar e por resolver, para os continuadores deste trabalho!

Gostaria aqui de expressar o meu apreço ao Professor Doutor António Gomes Vallêra pelo acompanhamento dos trabalhos e revisão deste relatório. Ao Professor Doutor Jorge Maia Alves e aos colegas de laboratório, em particular ao Doutor Roberto Marçal Gamboa, a contribuição pessoal que prestaram para a desenvolvimento da técnica e para o avanço do trabalho experimental. Ao pessoal das oficinas mecânicas da FCUL pela sua indispensável contribuição na construção de inúmeros componentes para as diversas gerações de fornos. Este trabalho foi realizado ao abrigo de uma bolsa da Fundação para a Ciência e Tecnologia (MCT) no âmbito do programa PRAXIS XXI.

João C. C. Henriques

Março de 2002

Índice

Prefácio III

1. Técnicas de Cristalização do Silício em Campos Electromagnéticos 1

1.1 *ElectroMagnetic Casting* (EMC) 2
1.2 *Magnetic field-applied Czochralski* (MCZ) 4
1.3 Electrodifusão de Impurezas 7
1.4 Cristalização por Zona Fundida Eléctrica 7
1.5 Referências 11

2. Zona Fundida Eléctrica Linear 15

2.1 Mecanismo de Geração da Zona 16
2.2 Extracção de Fitas de Silício 20
2.3 Evolução Histórica da Técnica 24
2.3.1 Recristalização por Zona Fundida Eléctrica Linear 29
2.3.2 Lago de Alimentação da Zona 35
2.3.3 Sistema de Transporte de Massa 44
2.4 Referências 46

3. Características Eléctricas e Distribuição de Temperatura 49

3.1 Potência na Placa e no Sistema 49
3.2 Largura e Espessura das Placas 55
3.3 Dimensões da Zona Fundida 66
3.4 Características Eléctricas 68
3.5 Distribuição de Temperatura 71
3.6 Referências 77

4. Estabilidade da Zona Fundida Eléctrica Linear 78

4.1 Forças magnetoidrodinâmicas (MHD) 79
4.2 Pressão do *Pinch* Electromagnético 83
4.3 Instabilidades em Fluidos Condutores 85
4.4 Evidência Experimental das Instabilidades 88
4.5 Tensão Superficial na Zona e no Lago 100
4.6 Alimentação da Zona Fundida 102
4.7 Referências 105

5. Conclusão 108

5.1 Cristalização e Recristalização por Zona Fundida Eléctrica Linear 109
5.2 Controlo do Sistema e Distribuição de Temperatura 111
5.3 Estabilidade da Zona Fundida Eléctrica Linear 113
5.4 Referências 115

1. Técnicas de Cristalização do Silício em Campos Electromagnéticos

A conversão directa da radiação solar em energia eléctrica tem actualmente um enorme potencial futuro. No entanto, o baixo rendimento e o elevado custo por unidade de potência dos dispositivos de conversão – células fotovoltaicas – constitui o maior obstáculo para a sua utilização em grande escala. Por esta razão a indústria fotovoltaica tem orientado o seu desenvolvimento para técnicas que permitam a redução dos custos com um rendimento das células elevado. Este objectivo pode conseguir-se pela cristalização de silício directamente sob a forma de fitas ou folhas finas, evitando assim delicadas operações de corte que são economicamente muito ineficientes por acarretarem um grande desperdício de matéria-prima de alta qualidade. Esta possibilidade gerou grande entusiasmo entre os investigadores neste domínio nas ultimas décadas, tendo-se inventado um grande número técnicas de crescimento de cristais de silício neste período, principalmente para aplicação fotovoltaica. A indústria electrónica, com meio século de existência, usa quase exclusivamente a técnica de Czochralski (CZ), com uma pequena contribuição da técnica de Zona Flutuante (FZ: *Float-Zone*). As técnicas de cristalização directa em forma de fita, como a investigada neste trabalho, põem todavia formidáveis problemas devido às dificuldades de estabilização e controlo do processo, pelo que são, em geral, intensivas do ponto de vista de mão-de-obra, exigindo operadores

especializados e tendo, nesta vertente, maiores custos do que as tecnologias convencionais.

Outra possibilidade para redução dos custos consiste no uso de métodos expeditos de redução do consumo energético dos processos. Uma das formas mais eficazes de transferência de energia para o material a fundir é por passagem de corrente eléctrica no mesmo, visto que praticamente toda a energia da fonte é dissipada no próprio material. A transferência pode realizar-se de forma directa por aplicação de eléctrodos à carga, ou indirecta por indução electromagnética sem qualquer contacto físico com a carga.

Neste capítulo referir-se-ão algumas técnicas industriais, em operação ou desenvolvimento, que fazem uso de correntes induzidas por campos electromagnéticos para aquecimento e controlo da estabilidade do fundido, tendo em vista o incremento da qualidade dos materiais que produzem. Os campos eléctricos e magnéticos são conhecidos por afectarem fortemente o coeficiente de distribuição, principalmente devido ao efeito sobre as correntes de convecção no líquido e, em menor grau, por efeito de electrodifusão. Especial atenção é concedida ao trabalho de outros autores que, tal como o presente, realizam fusão por zona por passagem de corrente directamente na carga, de forma longitudinal (i.e. segundo a direcção de cristalização) ou transversal. Referem-se também diversos métodos para movimentação da zona assim criada.

Algumas das técnicas aqui expostas são ou podem vir a ser adaptadas com proveito ao presente processo, e ajudam à compreensão dos complexos problemas de estabilidade inerentes às zonas fundidas criadas por passagem de elevadas densidades de corrente eléctrica directamente nos semicondutores. Estes problemas devem-se à interacção dos campos electromagnéticos com os fluidos condutores e serão aflorados na última parte deste trabalho, pela importância de que se revestiram nos resultados experimentais.

1.1 *ElectroMagnetic Casting* (EMC)

Trata-se de uma técnica tambem designada como de *fundição electromagnética por indução em cadinho frio* (*Electromagnetic Cold Crucible Induction Casting*), na qual o material não só é aquecido como também agitado e mantido em suspensão, por levitação magnética. A técnica tem sido utilizada na indústria do alumínio desde os anos 60 para produzir perfis de várias formas (cilíndricos, prismáticos, fitas, etc.) e com excelente uniformidade de composição e qualidade de superfície, devido à ausência de contacto físico com o molde [1]. O processo foi aplicado ao silício por Ciszek em 1985 [2, 3] e está actualmente em produção pelas companhias Sumitomo-Sitix (Japão) e EPM-Madylam (França), tendo já demonstrado capacidade

para produzir os maiores lingotes de silício da indústria, com um volume de $0,35 \times 0,35 \times 2,2\ m^3$ e 500 kg de peso, à taxa de 1 mm·min^{-1} [3, 4]. Willeke em 1998 propôs a sua extensão ao crescimento de fitas de silício [5].

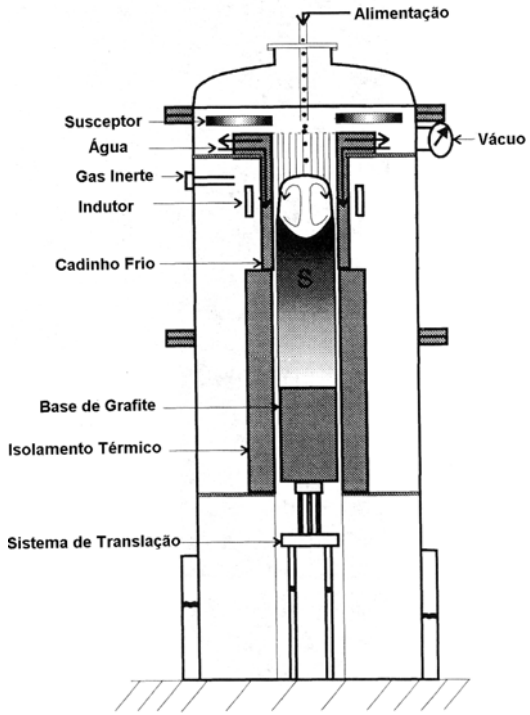


Figura 1.1 Forno EMC da EPM-Madylam (adaptado de [6]).

A possibilidade de alimentação contínua e a ausência de consumíveis caros como os cadinhos de quartzo, com os problemas de contaminação que lhes são inerentes, são claras vantagens da técnica. Todavia o crescimento inicia-se a partir de uma superfície de grafite aquecida, o que origina uma substancial contaminação e precipitação de carbonetos na parte inicial dos lingotes. O tamanho de grão é essencialmente determinado pela agitação do fundido devida às forças electromagnéticas, sendo que o grão é tanto maior quanto menor a agitação [7]. Os tamanhos de grão típicos são contudo inferiores aos das técnicas convencionais do tipo Bridgman, com cerca de 5 mm ao centro e 0,5-1 mm na periferia dos lingotes, alongados cerca de 10 mm, o que se deve à grande curvatura da interface sólido-líquido (v. fig. 1.1) [4]. Esta aumenta com a velocidade de cristalização e tende a originar tensões internas no material. Problemas de estabilidade na sustentação do fundido ou acumulação de material granular junto à paredes do molde podem ocasionalmente originar pontes sólidas com esta [8]. A deformação da

superfície livre do fundido, que apresenta uma forma acentuadamente convexa, é uma característica comum nos sistemas em que há interacção de campos magnéticos fortes com fluidos condutores, reflectindo o estado de equilíbrio entre as forças de gravidade, tensão superficial e electromagnética em presença. Deformações desta natureza são também observadas, por exemplo, nas células electrolíticas de produção de alumínio. Alguns dos referidos efeitos e problemas podem também reconhecer-se na presente técnica, como se mostrará nos capítulos seguintes (cf. secs. 2.3.2, 4.4).

A eficiência de transferência de energia para o fundido é relativamente baixa, 28-36%, dependendo das especificações do sistema e sobretudo da velocidade de extracção, uma vez que 2/3 da potência do gerador é dissipada no indutor e molde frio. Apesar disso podem obter-se excelentes consumos específicos (estimados) de 5-25 $kWh \cdot kg^{-1}$, que são da mesma ordem ou inferiores aos observados nas variantes de cristalização de silício pela técnica de Bridgman [4, 8]. Deste ponto de vista as técnicas de aquecimento por aplicação directa de corrente, como no presente caso, são potencialmente mais eficientes, devido à ausência das perdas de acoplamento típicas dos métodos de indução externa, e exigem equipamento muito menos sofisticado.

1.2 *Magnetic field-applied Czochralski* (MCZ)

A aplicação de campos magnéticos ao fundido é uma tecnologia estabelecida desde há muito na indústria metalúrgica, principalmente como forma de agitação daquele, melhorando assim a homogeneidade da composição e refinando o tamanho de grão dos materiais obtidos. A tensão de corte na interface de solidificação produzida pelo movimento rápido do fundido arranca as pontas das dendrites recém formadas, arrastando-as para o interior do fundido, onde actuam como novos centos de nucleação [1].

A tecnologia foi adaptada, com objectivos obviamente diferentes, à indústria de semicondutores essencialmente como forma de controlo da convecção, e assim, do transporte de calor e massa no fundido. Pela aplicação de campos magnéticos externos verificou-se a possibilidade de supressão de instabilidades oscilatórias convectivas, e das inerentes flutuações térmicas e de composição, que originam uma interface de solidificação irregular por *re-fusão* periódica de zonas do cristal já solidificadas.

O campo aumenta a condutividade térmica do fundido, pelo que as flutuações de temperatura passam de 5-10 K para 0,1-0,2 K com um campo de 0,4 T. A viscosidade efectiva do silício líquido aumenta proporcionalmente ao quadrado do campo, de 0,88 mPa·s (inferior à da água a 20ºC) para 1,1 Pa·s com um campo de 0,2 T. O resultado é um forte amortecimento das correntes de convecção, permitindo condições de crescimento quasi-

quiescentes. As velocidades típicas do líquido de 5-10 $mm \cdot s^{-1}$ reduzem-se praticamente a zero com o campo de 0,4 T [9]. Do ponto de vista do transporte de massa a aplicação do campo magnético aumenta a homogeneidade de distribuição dos dopantes e das impurezas (nomeadamente do oxigénio), devido ao efeito de incremento do coeficiente de distribuição efectivo, por aumento da espessura da camada limite de difusão junto à interface sólida [10, 11, 12].

Têm sido experimentadas diversas configurações para os campos magnéticos, por exemplo axiais e transversais, relativamente à direcção do crescimento, ou equivalentemente ao eixo de rotação dos cristais (cilíndricos). Os campos axiais (verticais) tendem a amortecer a componente meridional e incrementar a componente azimutal da circulação do fundido, produzindo um efeito de rotação de corpo rígido (e gerando uma de corrente eléctrica azimutal). Os campos transversais (horizontais) tendem a amortecer a componente azimutal e incrementar a componente meridional da circulação do fundido (gerando uma corrente eléctrica axial). Ambos os efeitos estão associados ao movimento do fundido, forçado pela rotação do cristal (ou do cadinho). O campo axial tende a reduzir a temperatura no centro do cadinho, o que não sucede com o campo transversal, talvez por isso o segundo oferece maior uniformidade de composição dos cristais produzidos [13, 14].

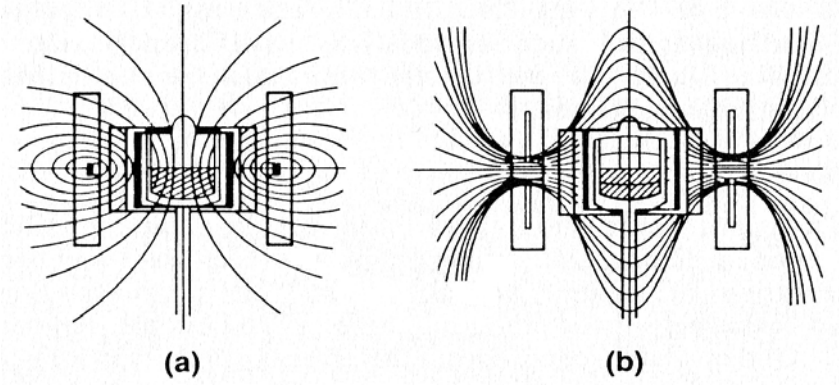


Figura 1.2 MCZ com (a) Campo axial e (b) Campo transversal [13].

Se pretender-se reduzir a contaminação dos cristais, uma configuração interessante, por vezes designada como campo em forma de cunha (*Cusp Magnetic Field*), consiste na colocação de um par de bobinas de Helmholtz coaxiais com o cadinho e centradas aproximadamente na superfície do fundido, mas com correntes a percorre-las em sentidos opostos. Isto resulta numa espécie de conciliação dos efeitos do campo axial à superfície e do campo transversal no volume do líquido. Origina um fluxo bem misturado junto à interface de solidificação e por conseguinte um baixo coeficiente de

distribuição, amortece a convecção no volume do fundido e, ao mesmo tempo, gera uma camada limite espessa junto às paredes do cadinho, reduzindo a concentração de oxigénio nos cristais [1].

Se o objectivo for uma agitação mais enérgica do fundido pode empregar-se uma configuração de campo magnético rotativo, com electroímans dispostos como no estator de um motor eléctrico trifásico à volta do cadinho (induzem rotação azimutal) ou de forma linear verticalmente, em faces opostas do cadinho (induzem rotação meridional) [1, 13]. Conjugando um campo em forma de cunha (até 1 T) com diversas disposições de eléctrodos aplicados directamente na superfície do fundido, e passando corrente eléctrica (até 40 A) em cadinhos de grande diâmetro (para cristais até 40 cm de diâmetro) é possível obter velocidades de rotação azimutais muito altas (3-5000 rpm) que podem ser reguladas com precisão, evitando a necessidade de rodar o cristal ou o cadinho [15].

Agitadores do mesmo género são usados na indústria metalúrgica para rápida homogeneização da temperatura, devido ao aumento da condutividade térmica do fundido (15-75%), reduzindo o tempo e por conseguinte o consumo energético dos processos (até 15%), conforme anunciado para um agitador electromagnético de alumínio (AL-EMS, da firma ABB). Este é capaz de gerar velocidades de escoamento do metal da ordem de 0,8 ms^{-1} junto ao agitador (no fundo do cadinho) e 0,3-0,5 ms^{-1} à superfície [16]. Dispositivos electromagnéticos usam-se também para bombas sem partes móveis (*electromagnetic pumps*) e como travões para jactos de metais líquidos (*electromagnetic brakes*), em processos de transferência do fundido [1].

A aplicação de campos magnéticos não se limita às técnicas de produção de lingotes de grandes dimensões, já foram implementados em técnicas de crescimento de fitas de silício como a D-Web para controlo da convecção e estabilização do fundido. Um campo magnético horizontal de 0,04-0,25 T, paralelo ao plano da fita, oferece não só um acréscimo de estabilidade mas permite também maiores taxas de crescimento. Todavia isto consegue-se à custa de maior consumo de energia, 20 kW dissipados só no electroíman para um campo de 0,2 T, ou um pouco menos se o campo for perpendicular ao plano do cristal, neste caso com menor vantagem do ponto de vista de estabilidade [17, 18]. Tal como na técnica MCZ, a utilização de electroímans supercondutores é uma possibilidade de redução substancial do consumo, à custa de maior custo e complexidade do equipamento .

1.3 Electrodifusão de Impurezas

A aplicação de um campo eléctrico ao fundido ou entre este e o cristal em crescimento é uma forma alternativa de controlar a distribuição de impurezas no material. A corrente eléctrica associada a este campo pode interagir com a corrente induzida electromagnéticamente e ser usada para estabilizar ou agitar o fundido dependendo da configuração dos eléctrodos, como foi visto nas secções anteriores. O efeito de transporte de massa por electrodifusão varia com o tipo de impurezas e é determinado pela mobilidade dos iões e pela densidade de corrente no fundido. Impurezas como o oxigénio ou o carbono são electricamente neutras pelo que o método aplica-se sobretudo aos metais de transição. A influência do campo eléctrico no coeficiente de distribuição efectivo é, contudo, muito pequena para altas velocidades de crescimento e baixas densidades de corrente, devido à baixa mobilidade iónica [19]. Para elevadas densidades corrente a electrodifusão concorre com o fenómeno da electromigração no transporte iónico [20, 21, 22].

A electrodifusão aplicada a um capilar de líquido condutor é referida como forma de separar fases numa mistura eutéctica [19]. Em cristais de $LiNbO_3$, mostrou-se que a concentração do contaminante Cr pode variar de um factor de 3 com densidades de corrente muito baixas – 50 mA/cm^2 [23]. Na indústria dos semicondutores é utilizada em electroepitaxia de GaAs, isto é LPE (*Liquid Phase Epitaxy*) na presença de um campo eléctrico [24]. Na técnica CZ podem obter-se resultados interessantes pela aplicação de densidades de corrente de 10 Acm^{-2} (300 Acm^{-2} em MCZ devido à ausência de convecção significativa) em condições típicas de crescimento, com tensões entre o cristal e o fundido da ordem de 1-10V [20]. Na técnica de geração de fitas de silício EFG (*Edge-defined Film-fed Growth*), a segregação direccionada de impurezas pela aplicação de um campo eléctrico entre o cristal e o molde ou entre as duas faces do molde capilar foi objecto de uma patente em 1982 [20]. No segundo caso as impurezas segregar-se-iam numa das faces da fita sob a forma de uma camada superficial que poderia posteriormente ser removida com facilidade por ataque químico. A corrente associada a este campo eléctrico transversal, passa directamente pelo fundido, pelo que contribui de forma muito eficiente para o seu aquecimento.

1.4 Cristalização por Zona Fundida Eléctrica

A ideia de realizar (re)cristalização por zona por aplicação directa de corrente eléctrica ao silício (por vezes complementada por aquecimento radiativo) já é antiga. É adaptável a geometrias cilíndricas (incluindo tubulares) e planas, e relativamente pouco exigente do ponto de vista de equipamento. A passagem de corrente longitudinal (i.e. na direcção do crescimento) na carga

permite um aquecimento uniforme e o varrimento pelo cristal das zonas fundidas assim criadas é passível de aumentar o grau de pureza deste. Para isto contribui também a agitação electromagnética induzida no fundido, uma vez que aumenta a homogeneidade do líquido e assim reduz do coeficiente de distribuição efectivo [25].

Um dos primeiros a aplicar corrente eléctrica directamente a um semicondutor com vista a recristaliza-lo por zona fundida flutuante foi Pfann, tendo mesmo registado diversas patentes sobre o processo [19]. Verificou que, no caso de corrente longitudinal, é possível efectuar a recristalização de uma forma muito elegante – por variação do gradiente térmico imposto no material pelos próprios eléctrodos. Estes são colocados suficientemente afastados da zona para não serem molhados pelo fundido, evitando assim a sua contaminação. Este método de translação da zona tem todavia algumas limitações, particularmente se se pretenderem velocidades de recristalização elevadas, visto que em materiais de alto ponto de fusão, como o silício, as perdas radiativas reduzem a eficácia do sistema de arrefecimento dos eléctrodos e, por conseguinte, do gradiente térmico imposto. No entanto é possível gerar o gradiente desejado com um sistema de blindagens (passivas ou activas) junto da zona fundida. No presente trabalho encontraram-se problemas do mesmo género nos primeiros fornos (passivos) de recristalização (cf. sec. 2.3), que obrigaram à procura de soluções alternativas para movimentação da zona.

Outra forma de criar uma assimetria na distribuição de temperatura para gerar o deslocamento da zona é reduzir a secção de passagem da corrente nesta, o que pode conseguir-se por modulação da forma do menisco por: a) Efeito da gravidade, como no método FZ em que o menisco na parte de cima da zona é mais estreito do que na parte inferior, originando assim maior dissipação de Joule junto à interface sólido-líquido superior do que junto à inferior, o que induz um movimento da zona para cima; b) Constrição mecânica do menisco, com uma peça isoladora, de forma a aumentar localmente a resistência e causar maior dissipação, a translação da zona é causada pelo movimento desta peça [25].

Continuando a assumir corrente longitudinal na carga, o efeito de Peltier entre o material e o seu próprio fundido, pode ser suficientemente grande para deslocar a zona por si só ou em combinação com gradientes de temperatura impostos externamente, constituindo-se adicionalmente como uma variável de controlo das flutuações da interface [26, 19]. O calor de Peltier é absorvido numa das interfaces sólido-líquido e libertado na outra dependendo da direcção da corrente. Pode considerar-se que o efeito injecta o calor de fusão numa interface e extrai-o na interface oposta, com ambas aproximadamente à mesma temperatura, permitindo aumentar a velocidade de recristalização para

$$\mathbf{V} = \frac{\pi \mathbf{J} + k_s \nabla T_s - k_l \nabla T_l}{\Delta H + (C_{pl} - C_{ps}) T_m} \qquad (1.1)$$

com os índices l e s referentes ao líquido e ao sólido respectivamente, π o coeficiente de Peltier (0,1 V), **J** a densidade de corrente na interface sólido-líquido (**J** é positiva se tiver a mesma direcção que **V**), k_i as condutividades térmicas do líquido (56-67 $Wm^{-1}K^{-1}$) e do sólido (22 $Wm^{-1}K^{-1}$) à temperatura de fusão T_m (1687 K), C_{pi} os calores específicos por unidade de volume do líquido (2,50 $MJm^{-3}K^{-1}$) e do sólido (2,37 $MJm^{-3}K^{-1}$), e ΔH a entalpia de fusão (4,2 GJm^{-3}) [27, 28, 29, 30, 31, 32, 33]. Para o silício, com J = 500 Acm^{-2}, mesmo na ausência de gradientes externos, $\nabla T_s = \nabla T_l = 0$, a velocidade pode ser de cerca de 7 $mm \cdot min^{-1}$, pelo que esta poderá ser uma alternativa muito interessante do ponto de vista de redução das tensões induzidas no material. Todavia, como o efeito de Peltier depende linearmente da corrente (a potência dissipada é $P = \pi I$), tende a ser mascarado pelo efeito de Joule, com a sua dependência quadrática na corrente.

Para densidades de corrente suficientemente elevadas, o deslocamento da zona pode também ocorrer, na ausência de gradientes de temperatura externos, por electrodifusão das espécies, como refere Pfann, uma vez que a transferência de soluto de uma interface para a outra origina a solidificação na primeira e a fusão na segunda (seguindo a curva de *solidus* no diagrama de fases).

A aplicação de um campo magnético externo, perpendicularmente à direcção de passagem da corrente no cristal, pode não só criar uma distribuição de temperatura susceptível de induzir o deslocamento da zona, como também de suspende-la por levitação magnética, conforme demostrado por Pfann [19]. Uma forma interessante de conseguir isto é pela interacção entre a corrente na zona e aquela que passa por um condutor eléctrico externo colocado paralelamente àquela, ou seja por acção da força de Ampere, que pode escrever-se em módulo, na sua forma mais elementar

$$F_A = \frac{\mu_0}{2\pi} \frac{I_1 I_2}{r} \qquad (1.2)$$

Para $I_1 = I_2 = 50$ A e r = 1 mm vem $F_A = 0{,}5\ Nm^{-1}$. Numa zona de silício com 30 mm de comprimento e 0,6 mm de diâmetro, o peso do fundido é cerca de 22 mg, pelo que a força de Ampere (1,5 g) é 70 vezes maior.

Nas técnicas de fusão por zona discutidas até aqui, considerou-se que a corrente passa na carga longitudinalmente, isto é na direcção do varrimento da zona, isto difere da técnica implementada no presente trabalho, na qual a corrente passa transversalmente na carga. Este é um método mais eficiente de aquecimento directo, pelo que tem também diversos proponentes, e

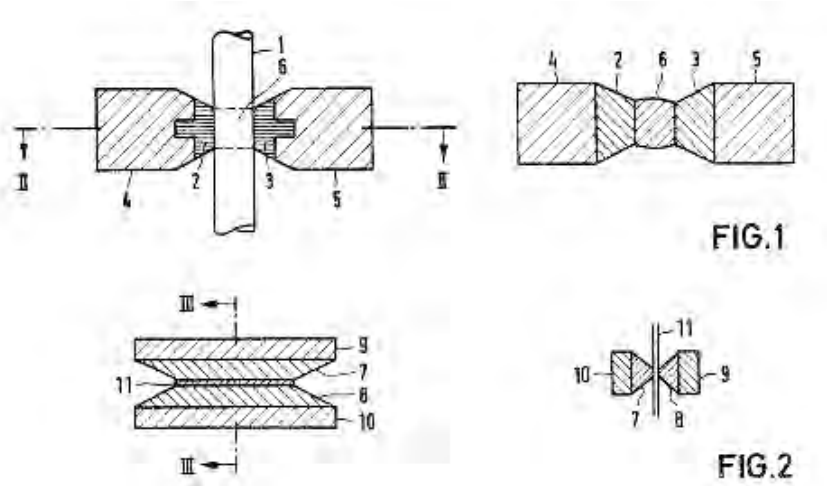


Figura 1.3 Método de Kuhlmann-Schäfer para geração de cristais cilíndricos (Fig. 1) ou fitas (Fig. 2) por zona fundida eléctrica. Fig. 1 – Os eléctrodos 2 e 3 estão fixos nos suportes 4 e 5 em torno da carga 1 delimitando a zona fundida 6 (como pode ver-se do lado direito em corte). Fig. 2 – Os eléctrodos 7 e 8 estão fixos nos suportes 9 e 10 em torno da fita 11 delimitando a zona fundida (como pode ver-se do lado direito de perfil). Ilustração extraída da patente [34].

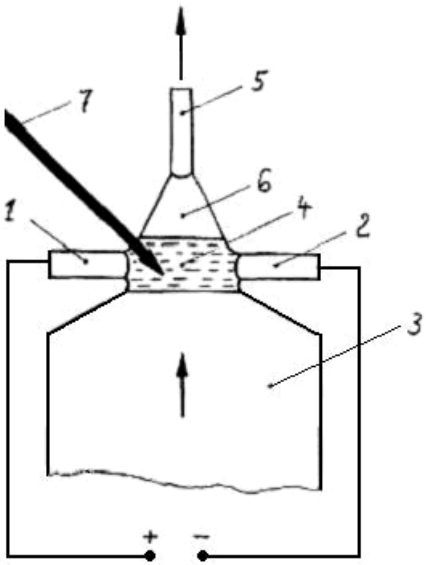


Figura 1.4 Método de T. Wolfgang de geração de fitas por zona fundida eléctrica. Os eléctrodos de silício 1 e 2 delimitam a zona fundida 4, a peça 6 parece modelar a forma do menisco para a fita em extracção 5. Do lado inferior está o material de alimentação 3, o aquecimento da zona é complementado por radiação 7. Ilustração extraída da patente [35].

foi objecto de várias patentes internacionais. Uma possibilidade de implementação consiste na utilização de um arco eléctrico entre um eléctrodo, de forma e material convenientemente escolhidos, efectuando depois um varrimento deste pelo material a recristalizar. Dependendo da configuração específica, a corrente do arco pode ou não dispersar-se por todo o material, ou seja o contra-eléctrodo pode ou não ser o cristal em crescimento, proporcionando assim um grau de liberdade suplementar na distribuição de temperatura no cristal [19].

Kuhlmann-Schäfer patenteou em 1976 um método de fusão por zona no qual 2 ou mais eléctrodos do mesmo material da carga são dispostos lateralmente em contacto com o material a cristalizar (v. fig. 1.3). Estes eléctrodos ou a parte inferior da carga podem servir como fonte de alimentação de matéria-prima à zona. No segundo caso os eléctrodos devem estar a uma temperatura mais baixa de forma a não serem consumidos no processo, dando lugar apenas à translação relativamente ao material a recristalizar, que pode ter forma cilíndrica ou plana. A secção dos eléctrodos deve ser pequena de forma a conseguir a necessária concentração de corrente e assim a temperatura desejada, pelo que as extremidades de contacto na carga têm menor secção. Devem também ter espessura superior à largura da zona de forma a proporcionar o necessário confinamento desta. No caso da carga ter a forma de fita os eléctrodos são dispostos ao longo de toda a largura desta, uma vez que se assumiu que o material a fundir tem uma tensão superficial tão baixa que é necessário suporta-lo tem toda a periferia [34]. Esta parece ser a principal diferença relativamente à técnica apresentada neste trabalho.

Outra patente alemã mais recente (1993) mostra também um método de (re)cristalização a partir de uma zona eléctrica (iniciada por aquecimento radiativo). O método permite a realização de fitas (até 10 cm de largura) ou tubos finos e destina-se especificamente ao mercado fotovoltaico (v. fig. 1.4) [35].

1.5 Referências

[1] B.Q. Li, *Solidification processing of materials in magnetic fields*, JOM-e **50**, 2, (1998) The Minerals, Metals & Materials Society (TMS) URL: http://www.tms.org/pubs/journals/JOM/9802/Li/Li-9802.html.

[2] K. Kaneko et al., *Cold crucible induction casting of semi-conductor silicon for solar cell*, The conference record of the 21st IEEE Photovoltaic Specialists Conference, 1990, p. 674.

[3] K. Kaneko et al., *100 cm^2 silicon square ingot made by electromagnetic casting* Technical Digest of the 5th International Photovoltaic Science

and Engineering Conference, International PVSEC-5, Japan, 1990, p. 201.

[4] NREL Silicon Materials Research, 01/12/99, . URL: http://www.nrel.gov/silicon/index.html.

[5] G. Willeke et al., *Electromagnetic ribbon: Proposal of a novel method for silicon sheet generation*, Semicond. Sci. Technol. **13**, (1998).

[6] D. Sarti et al., *Electromagnetic cold crucible continuous casting for multicrystalline silicon solar cells*, Fourteenth European Photovoltaic Solar Energy Conference, H.S. Stephens & Associates, U.K., 1997, p. 849.

[7] K. Kaneko et al., *Manufacturing of polycrystalline silicon ingot by electromagnetic casting*, Eleventh E.C. Photovoltaic Solar Energy Conference, Harwood Academic Publishers, Switzerland, 1993, p. 1070.

[8] P.-J. Ribeyron et al., *Designing the new electromagnetic puller for multicrystalline silicon: application of specific models*, Second World Conference on Photovoltaic Solar Energy Conversion, Report EUR 18656 EN, Office for Official Publications of the European Communities, Luxembourg, 1998, p. 1878.

[9] T. Suzuki et al., *Process for solidification in a magnetic field with a D.C. heater,* United States Patent Nº 4619730, Oct. 28, 1986.

[10] A.S. Jordan e J.M. Parsey Jr., *Growth and characterization of GaAs single crystals*, MRS Bulletin, **13**, 10, (1988) 36.

[11] K. Kakimoto, *Si melt convection in a crucible*, Properties of Crystalline Silicon, Edited by Robert Hull, INSPEC, The Institution of Electrical Engineers, London, 1999, p. 8

[12] S.P. Nikanorov, P.I. Antonov, *Growth and properties of shaped crystals,* J. Crystal Growth **82**, (1982) 242.

[13] H. Ming Liaw, *Crystal Growth of Silicon*, Handbook of Semiconductor silicon Technology, Edited by W.C. O'Mara, R.B. Herring & L.P. Hunt, Noyes Publications, U.S.A., 1990, p. 94.

[14] M.G. Williams, J.S. Walker e W.E. Langlois, *Melt motion in a Czochralski puller with a weak transverse magnetic field*, J. Crystal Growth, **100** (1990) 233.

[15] M. Watanabe e M. Eguchi, *Semiconductor single crystal growing apparatus and crystal growing method*, United States Patent Nº 6077346, June 20, 2000.

[16] ABB, 2001, URL: http://www.abb.com.

[17] D.L. Meier et al., *Method and system for stabilizing dendritic web crystal growth*, World Intelectual Property Organization, Patent Nº WO0009784, Feb, 24, 2000.

[18] B.D. Leigh e T.R. Noel, *Method of growing silicon dendritic-web crystals*, United Kingdom Patent Nº GB2198966, June 29, 1988.

[19] W.G. Pfann, *Zone Melting*, 2nd Ed., John Wiley & Sons, USA, 1966.

[20] P.J. Shlichta, *Electromigration process for the purification of molten silicon during crystal growth*, United States Patent Nº 4330359, May 18, 1982.

[21] A. Wheeler, G. McFadden, S. Coriell e D. Hurle, *The effect of an electric field on the morphological stability of the crystal-melt interface of a binary alloy*, J. Crystal Growth, **100** (1990) 78.

[22] S.M. Sze, *Semiconductor Devices – Physics and Technology*, John Wiley & Sons, 1985, p. 375.

[23] F. Rosenberger, *Fundamentals of Crystal Growth I*, Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg, 1979, p. 469.

[24] H.C. Gatos e L.L. Jastrzebski, *Method of epitaxial growth employing electromigration*, United States Patent Nº 4186045, Jan. 29, 1980.

[25] W.H. Kuhlmann-Schäfer, *Zone melting process*, United States Patent Nº 3935058, Jan. 27, 1976.

[26] W.G. Pfann, *Method of controlling liquid-solid interfaces by Peltier heat*, United States Patent Nº 3086857, Apr. 23, 1963.

[27] Landolt-Börnstein, *Numerical data and functional relationships in science and technology*, Edited by K.-H. Hellwege e O. Madelung, Vol.17 - Semiconductors, Springer-Verlag, 1984.

[28] H.-M. Kagaya, T. Soma e M.R. Brozel, *Specific heats of c-Si and molten Si*, Properties of Crystalline Silicon, Edited by Robert Hull, INSPEC, The Institution of Electrical Engineers, London, 1999, p. 151.

[29] H.M. Ettouney, R.A. Brown, *Effect of heat transfer on melt/solid interface shape and solute segregation in edge-defined film-fed growth: finite element analysis*, J. Crystal Growth, **58**, (1982) 313.

[30] Y Okada, *Diamond cubic Si: Structure, lattice parameter and density*, Properties of Crystalline Silicon, Edited by Robert Hull, INSPEC, The Institution of Electrical Engineers, London, 1999, p. 95.

[31] J.C. Brice e M.R. Brozel, *Heat of fusion of Si*, Properties of Crystalline Silicon, Edited by Robert Hull, INSPEC, The Institution of Electrical Engineers, London, 1999, p. 171.

[32] M.N. Wybourne e M.R. Brozel, *Thermal conductivity of c-Si*, Properties of Crystalline Silicon, Edited by Robert Hull, INSPEC, The Institution of Electrical Engineers, London, 1999, p.166.

[33] J.C. Brice e M.R. Brozel, *Melting points of Si*, Properties of Crystalline Silicon, Edited by Robert Hull, INSPEC, The Institution of Electrical Engineers, London, 1999, p. 155.

[34] W.H. Kuhlmann-Schäfer, *Zone melting process*, United States Patent Nº 3960511, June 1, 1976.

[35] T. Wolfgang, German Patent Nº DE4122397, Jan. 7, 1993.

2. Zona Fundida Eléctrica Linear

Neste capítulo começa-se por apresentar as características eléctricas e térmicas específicas dos semicondutores que possibilitam o fenómeno de concentração da corrente eléctrica que está na origem das zonas fundidas eléctricas, conforme demonstrado por W. G. Pfann [1]. Indicam-se processos de estabilização da zona e ideias para, a partir dela, cristalizar fitas de silício usando matéria-prima convencional (granular). Mostram-se exemplos gráficos das zonas fundidas e dos *lagos* de alimentação (também sugeridos por Pfann). Descreve-se seguidamente a evolução histórica da técnica, acompanhando as dificuldades encontradas e os progressos realizados em várias gerações de fornos, fazendo referência às técnicas de recristalização de fitas por zona fundida eléctrica com bordos suportados e apresentando resultados da caracterização dos materiais assim obtidos. Evidenciam-se detalhes técnicos dos sistemas associados à realização do lago por concentração óptica com uma lâmpada de arco, assim como características específicas do lago e do sistema de transporte de matéria-prima até ele.

2.1 Mecanismo de Geração da Zona

A dependência positiva da condutividade eléctrica com a temperatura é uma das características mais notáveis dos materiais semicondutores, relativamente aos materiais metálicos (v. fig. 2.1). O aumento exponencial da densidade de portadores livres nos semicondutores faz com que à temperatura de fusão tenham a condutividade típica de um metal. Esta pode escrever-se como

$$\sigma = \sigma_0 e^{-\frac{\Delta W_0}{2kT}} \qquad (2.1)$$

com $\sigma_o = 1{,}77 \cdot 10^4$ Sm^{-1} a condutividade eléctrica (válido para silício intrínseco até 1273 K [2]), $\Delta W_0 = 1{,}16$ eV [2] é a energia do hiato próximo de 0 K, k a constante de Boltzmann e T a temperatura [3]. No caso do silício a condutividade eléctrica sofre uma descontinuidade na transição de fase passando de 4,25-5,88·10^4 Sm^{-1} no sólido para 1,25·10^6 Sm^{-1} no líquido, ambos à temperatura de fusão (1687 K) [4, 5, 6].

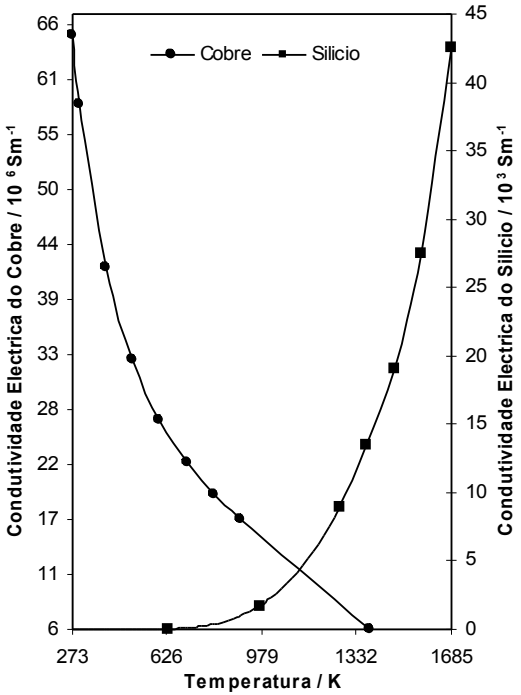


Figura 2.1 Dependência das condutividades eléctricas do cobre e do silício com a temperatura [2, 8].

A condutividade térmica do silício decresce de 156 $Wm^{-1}K^{-1}$ à temperatura ambiente para 22 $Wm^{-1}K^{-1}$ à temperatura de fusão (acima de 1000 K é quase constante com valor médio de 25 $Wm^{-1}K^{-1}$) [7], enquanto que a de um metal como o cobre decresce linearmente apenas de 400 $Wm^{-1}K^{-1}$ para 325 $Wm^{-1}K^{-1}$ à temperatura de fusão (1385 K) [8].

Considerem-se então as consequências destas características no comportamento de um sistema constituído por um certo volume de material de forma arbitrária no qual foram colocados 2 eléctrodos e através destes injectada corrente eléctrica. Nestas condições as funções densidade de corrente e temperatura são naturalmente variáveis de ponto para ponto no volume e dependentes, para além das características intrínsecas, também da geometria do material e das perdas para o ambiente. No caso do metal, a condutividade eléctrica decresce com a temperatura, o que tem como consequência que a densidade de corrente será menor nas regiões mais quentes do material, estas por sua vez têm grandes perdas por condução devido à elevada condutividade térmica do metal. Isto origina a dispersão da energia, pelo que o volume tende a ficar a uma temperatura uniforme, com gradientes de temperatura suaves, fundamentalmente determinados pelas perdas para o ambiente. No caso do semicondutor a situação é simétrica, a condutividade eléctrica cresce com a temperatura e consequentemente a densidade de corrente será maior nas zonas mais quentes do material, estas por sua vez têm pequenas perdas por condução devido ao forte decréscimo da condutividade térmica com a temperatura. Isto origina a concentração da energia e geração de gradientes de temperatura muito acentuados, sendo as perdas para o ambiente relativamente menos importantes.

A concentração da energia resulta eventualmente na transição de fase do material e na formação de uma zona fundida. Para um material isótropo e com perdas por transferência térmica aproximadamente simétricas relativamente à linha recta que passa pelos dois eléctrodos, a zona fundida formar-se-à na direcção dessa linha, visto que este é o caminho de menor resistência eléctrica. A zona está em cada instante numa posição de equilíbrio, todavia este pode não ser um equilíbrio estável. A zona apresenta mobilidade e pode ter trajectórias diferentes da rectilínea. As causas deste comportamento devem ser procuradas principalmente em perturbações nas condições do ambiente, como turbulência convectiva ou modificações na transferência radiativa. Também certas geometrias para o material são mais estáveis do que outras.

A possibilidade de realização de zonas fundidas eléctricas muito estreitas, e os problemas de estabilidade que lhes são inerentes, foram também observados por Pfann, em configuração de corrente longitudinal (v. sec. 1.4), notando que para materiais cuja razão das resistividades eléctricas no sólido e no líquido $\rho_s/\rho_l > 1$ (para o silício $\rho_s/\rho_l \cong 25$), as zonas eléctricas são instáveis a menos que exista um gradiente de temperatura

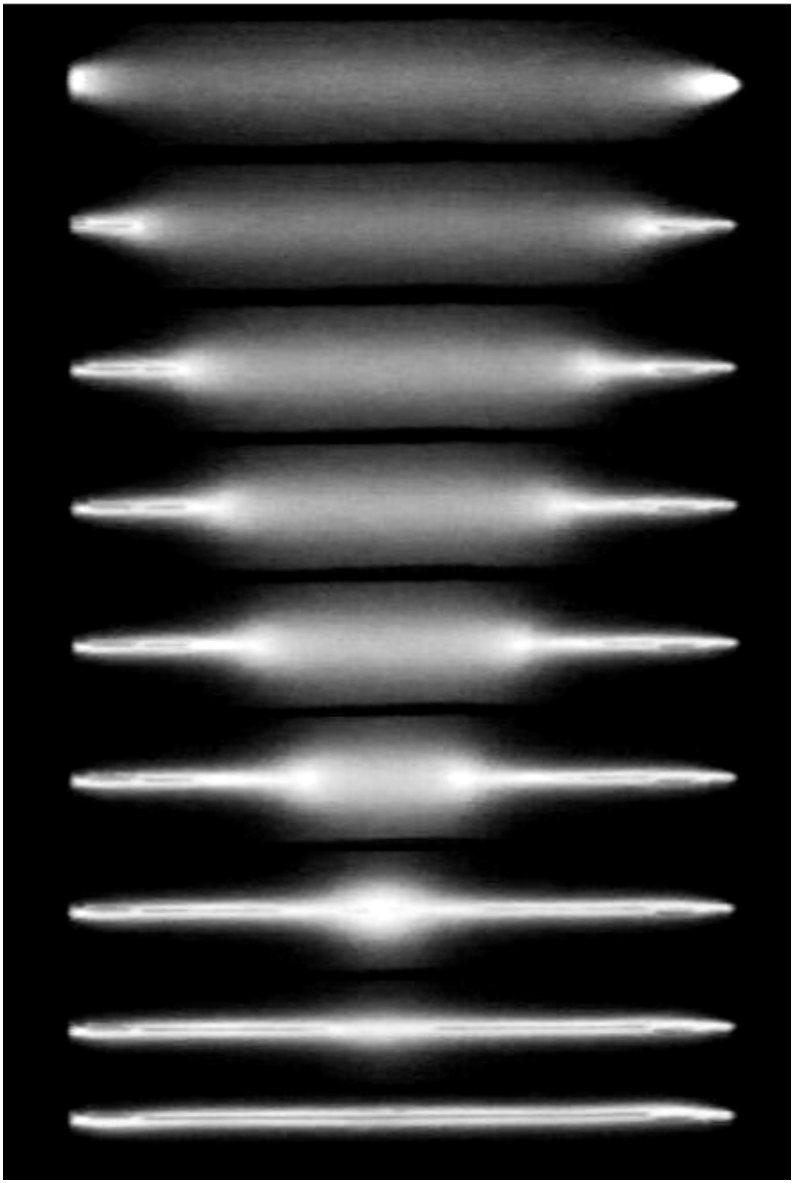


Figura 2.2 Fecho de uma zona fundida eléctrica linear numa placa de silício com $100 \times 20 \times 0.45$ mm^3 (distância entre eléctrodos de ~90 mm). O processo inicia-se nos eléctrodos aos 20 A e termina no centro aos 40 A, tendo neste caso uma duração de 55 s. Repare-se na variação da distribuição de temperatura da placa à medida que os extremos da zona avançam para o centro.

suficientemente grande no sólido adjacente. A razão é que qualquer protuberância na zona líquida é amplificada pelas linhas de corrente que tendem a concentrar-se nela pelo que a zona tende a propagar-se (ao contrário do que sucederia num metal típico). Por acção deste efeito Pfann foi provavelmente o primeiro investigador a realizar zonas fundidas eléctricas no *interior* de cristais de germânio ($\rho_s/\rho_l \cong 17$) com 10 cm de comprimento [9].

Caso uma das dimensões do volume de material considerado anteriormente seja muito menor do que as outras, o problema pode tratar-se aproximadamente por simulação numérica, de forma bidimensional. Todavia, devido à complexidade do problema, não foi ainda satisfatoriamente validado um modelo que preveja a distribuição do potencial, densidade de corrente e temperatura do material, para uma geometria arbitrária. Repare-se também que neste caso a zona fundida apresentará superfícies livres, isto faz com que o seu perfil seja determinado pelo equilíbrio das interfaces sólido-líquido-gás (energia livre de superfície), situação que resulta num acréscimo de complexidade do sistema, do ponto de vista do equilíbrio termodinâmico, tornando muito relevantes os fenómenos de tensão superficial.

Numa placa fina como a da fotografia 2.3, com distância entre eléctrodos de cerca de 90 mm, as observações experimentais mostram que a progressão da zona faz-se geralmente a partir dos eléctrodos, devido à concentração local de corrente, e avança para o centro da placa (v. fig. 2.2), ao contrário do que sucede em zonas obtidas por concentração óptica. Todavia o sentido inverso do habitual, isto é do centro para os eléctrodos, pode conseguir-se com aquecimento (externo) localizado da placa (e.g. fig. 4.16). Observou-se também que é possível dirigir a trajectória e mesmo extinguir localmente a zona pela aplicação de gradientes térmicos adequados. Por exemplo a colocação de placas de blindagem sobre a placa principal uniformiza a sua temperatura em toda a largura, obrigando a uma redistribuição da corrente e impedindo assim a sua concentração.

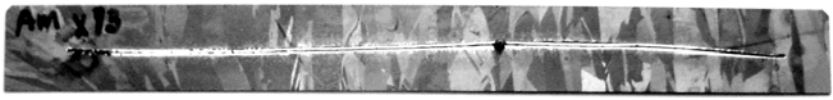


Figura 2.3 Uma das primeiras zonas fundidas eléctricas lineares efectuadas no presente trabalho (placa com $100 \times 15 \times 0{,}45$ mm^3).

A melhor forma de estabilização da posição da zona, mantendo-a centrada na placa, é realizada pela implementação de um forte gradiente de temperatura transversal à direcção da zona, ou seja aquecendo a área central da placa e arrefecendo os bordos, tendo o cuidado de evitar gradientes demasiado fortes que possam induzir tensões incomportáveis pela placa. O aquecimento da parte central por concentração óptica é o método correntemente utilizado, contudo também foi experimentada a

abordagem de arrefecimento forçado dos bordos por condução para massas de cobre refrigeradas mas ficou claro que nestas condições só com um controlo da temperatura muito apertado é possível evitar a fractura sistemática das placas.

Uma alternativa passiva para o problema consiste simplesmente na utilização de contactos eléctricos pontuais, que deixam bem definidos os extremos da zona, e placas relativamente largas ($\geq$ 30 mm) de forma a que as transferências térmicas na direcção transversal criem naturalmente o gradiente desejado. Qualquer perturbação capaz de desviar a zona para um dos lados da placa tende a aumentar a temperatura desse lado o que é compensado pela maior dissipação térmica. A experiência mostra que esta assimetria no perfil de temperatura é instável, pelo que as zonas mantêm-se imóveis e são muito rectilíneas. Por outro lado em placas estreitas aquele desvio é susceptível de ser amplificado, já que o lado para o qual a zona se desvia tornando-se mais condutor, aumenta a sua densidade de corrente aquecendo cada vez mais, o oposto sucede do lado contrário, o que faz com que arrefeça fortemente. Isto constitui a força motora para a deriva da zona até ao bordo, onde usualmente colapsa (cf. fig. 4.15). Os diversos modos de ocorrência deste fenómeno são objecto de estudo na secção 4.4. A largura de placa acima da qual o sistema é estável depende muito da distribuição de temperatura no forno.

2.2 Extracção de Fitas de Silício

O objectivo da técnica do presente trabalho é a cristalização de fitas de silício a partir de matéria-prima convencional (granular), por intermédio de uma zona eléctrica linear. Para tal é necessário adicionar massa ao sistema, o que pode realizar-se através de um pequeno *lago* de silício fundido criado numa extremidade da zona no qual é introduzida matéria-prima conforme indicado na figura 2.4. Curiosamente foi também Pfann que sugeriu a utilização de lagos que poderiam ser alimentados continuamente por matéria-prima sob forma de grânulos ou pó, confinados em placas de suporte do mesmo material do da alimentação, por forma a evitar a contaminação do fundido por materiais estranhos [10]. Os lagos realizados no presente trabalho não são mais do que películas de silício líquido com um diâmetro até 10 mm e uma espessura até 1 mm suspensas na placa, isto é seguras apenas pela tensão superficial do próprio líquido, ou confinados num *cadinho* na própria placa. Em qualquer instante a massa de fundido no sistema é muito reduzida, 100-200 mg para o lago e 10-20 mg para uma zona com 30 mm de comprimento.

A primeira ideia para a extracção de fita neste sistema, consistia na configuração da figura 2.4, ou seja com extracção directa da zona realizada numa placa de silício horizontal, com os bordos estabilizados por fibras (quartzo, carbono, etc.), à semelhança da técnica *String-Ribbon* de geração de fitas a partir de um cadinho [11, 12, 13]. Esta ideia foi abandonada muito cedo devido aos problemas que põe, nomeadamente de estabilização do bordo, de planaridade da superfície (dependente da trajectória da zona) e da possibilidade de formação de pontes sólidas (entre a fita e a placa horizontal) em todo o perímetro da zona. Por outro lado as fibras constituem um obstáculo ao transporte de massa do lago para a zona na fita. Nas poucas experiências efectuadas com fibras de quartzo e carbono a zona tende a romper junto às mesmas ou desviar-se delas.

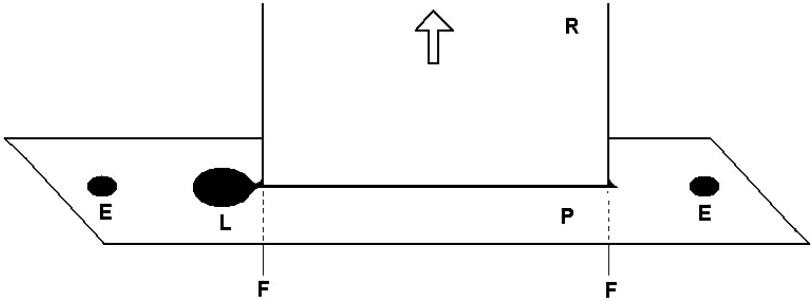


Figura 2.4 Uma das primeiras ideias para extracção de fita a partir de uma zona fundida eléctrica linear. A fita R seria alimentada por um lago adjacente L onde se acrescentaria matéria-prima sob forma granular e suportada lateralmente por fibras F. A placa horizontal P com os eléctrodos E serviria de suporte à zona.

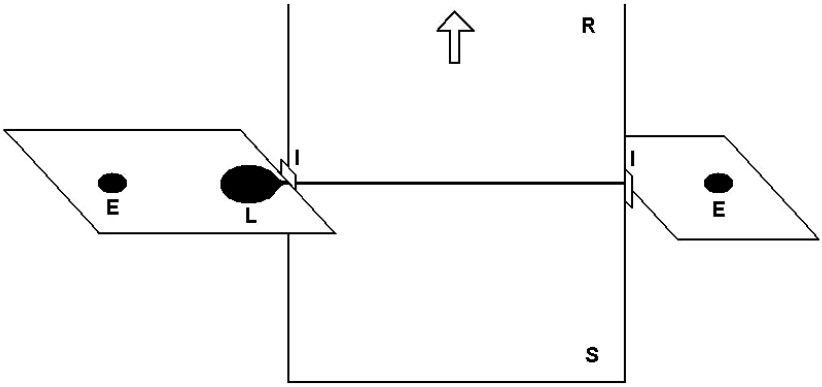


Figura 2.5 Presente topologia para extracção de fita a partir de uma zona fundida eléctrica linear. As fibras foram substituídas por placas intermédias I e a zona deixa de ser suportada pelas metades anterior e posterior da placa horizontal, passando apenas a ter suporte pela metade inferior S.

A configuração da figura 2.5, com uma topologia semelhante mas com estabilização do bordo por duas placas intermédias de silício de pequenas dimensões num plano ortogonal às placas vertical e horizontal, montadas em suspensão, pareceu mais favorável, evitando o contacto de matéria estranha com a fita em crescimento e os problemas de desvio da zona. Persistem, todavia, as dificuldades com o transporte de massa e as pontes sólidas nestas placas, que obrigam à deformação por flexão das placas horizontais durante a extracção de fita. Isto reflecte-se na forma da zona, encurvando-a junto aos bordos e aumentando a probabilidade do seu colapso (v. fig. 4.20). Este problema pode aliviar-se segurando as placas intermédias no mesmo suporte que a placa vertical ou apoiando-as nos suportes das placas horizontais (por intermédio de placas de quartzo), evitando assim o seu deslocamento solidário com a placa vertical durante a extracção.

Com o sistema de controlo do actual sistema, não é possível estabilizar uma zona que não esteja suportada no bordo em toda a sua largura. Isto significa que, na ausência de placas intermédias, se a espessura dos eléctrodos for 1 mm, a zona não deve exceder esta largura (cf. fig. 1.3). Todavia devido à mobilidade daquela, são necessários suportes no bordo mais largos. Foram experimentadas placas intermédias com áreas de 9-300 mm^2 e finalmente escolhida a dimensão 12×12 mm^2, como um compromisso entre estabilidade e corrente relativamente baixa. Verificou-se inicialmente a existência de grandes resistências de contacto entre as placas, o que exigia a aplicação de alguma pressão para facilitar o arranque da experiência (com os eléctrodos inicialmente frios). A pressão exercida deve ser suficiente para garantir bom contacto eléctrico do conjunto, mantendo uma resistência de contacto constante e um baixo atrito, especialmente durante a movimentação da placa vertical para extracção de fita, mas não tão grande que gere a fractura das placas no aquecimento, por expansão térmica, ou capaz de deforma-las plasticamente a temperatura elevada. O mesmo tipo de problemas foi encontrado por Pfann nas suas experiências de recristalização eléctrica longitudinal [1]. No presente caso o problema foi resolvido com eléctrodos cuja pressão é ajustável elasticamente. Todavia mesmo com estes cuidados, as placas intermédias formam ocasionalmente superfícies de dupla curvatura, tipo sela, com ligeira penetração na placa vertical.

As placas intermédias condicionam a distribuição de temperatura na intercepção das placas horizontais com a vertical, podendo alargar ou extinguir a zona localmente (v. figs. 3.28, 4.17). Na presente configuração, contudo, a zona inicia-se sempre junto destas placas e progride para o centro da placa vertical e para o lago. O início da fusão ocorre para correntes muito baixas devido ao efeito conjunto da resistência de contacto e da extraordinária concentração de corrente no local. A formação de zona até aos contactos de grafite e assim também a contaminação do fundido, pode

evitar-se pelo uso de placas horizontais relativamente espessas ($55 \times 30 \times 1$ mm^3), que resultam também em lagos mais estáveis. A aproximação do lago à placa vertical, até distâncias que praticamente eliminam a zona na placa horizontal, contribui de forma determinante para a estabilidade do sistema uma vez que, na presente configuração, apenas a placa vertical têm um gradiente de temperatura transversal (à direcção da zona) forte, imposto por concentração óptica, que praticamente imobiliza a zona na posição desejada (v. fig. 2.13). O foco dos espelhos de concentração deve estar alinhado com a linha de intercepção das placas horizontais com a vertical ou ligeiramente do lado da extracção, de forma a evitar pontes sólidas.

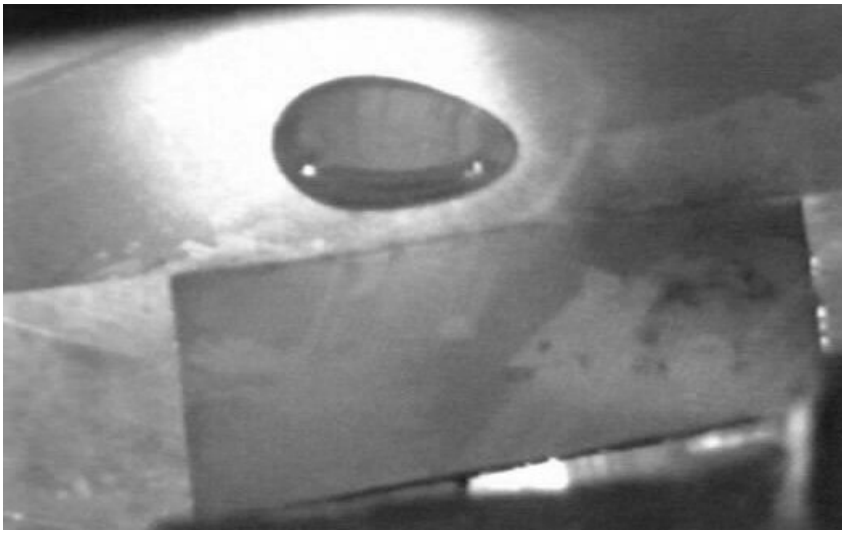


Figura 2.6 Vista inferior de um lago com cerca de 8 mm junto à placa intermédia. As 2 deformações na superfície inferior, junto aos bordos, devem-se à presença de 2 grânulos de silício adicionados e parcialmente fundidos na superfície superior do lago.

A última parte deste trabalho (secção 4.6) apresenta os resultados das tentativas de extracção de fitas pelo processo exposto, evidenciando as dificuldades encontradas no transporte de massa do lago para a zona através da placa intermédia, que determinaram, até ao momento, o insucesso da técnica. O processo apresenta também a desvantagem da impossibilidade de segregação de impurezas durante o crescimento, devido à pequena dimensão da zona e ao caracter unidireccional do escoamento de fundido. A menos é claro que seja implementado um sistema de extracção de fundido na placa do lado oposto à do lago, o que todavia resulta num decréscimo na máxima taxa de crescimento possível.

2.3 Evolução Histórica da Técnica

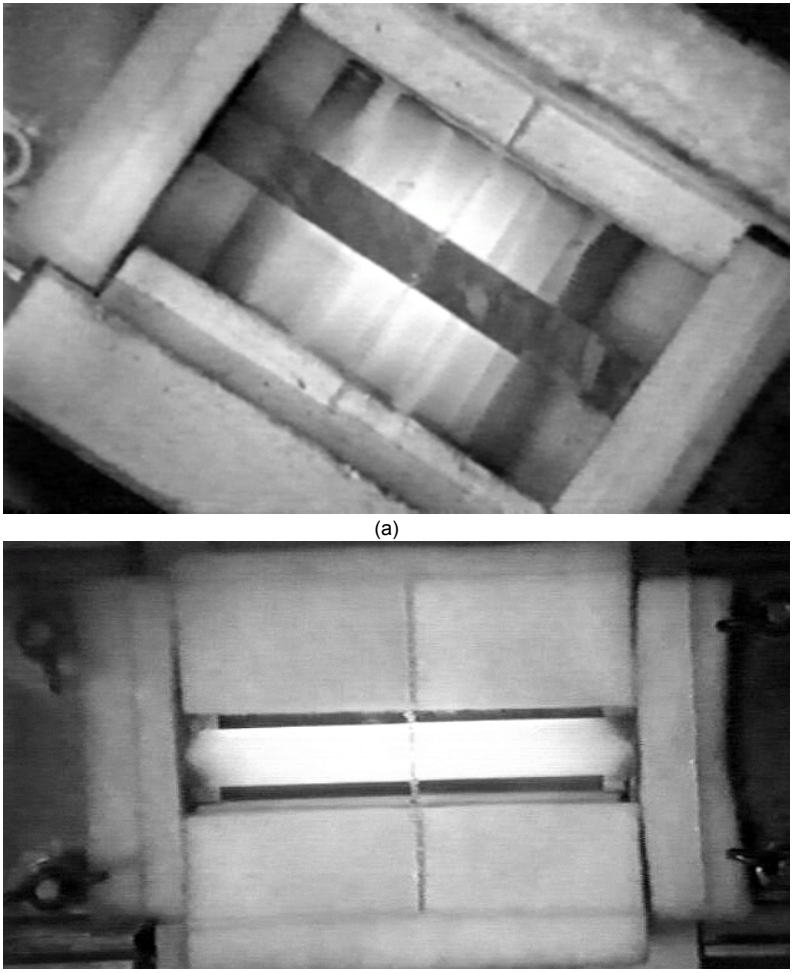
Esta secção dá uma ideia do percurso evolutivo da técnica e seus problemas até à configuração actual. A primeira fase do projecto consistiu no ensaio de diversos métodos parcelares para obtenção e estabilização de uma zona fundida em placas finas de silício, no estudo de fenómenos de interface eléctrodos-placa e na análise da possibilidade de recristalização de fitas por varrimento da zona. Neste sentido projectaram-se e construíram-se vários pequenos fornos electro-ópticos de atmosfera controlada cujo propósito era isolar problemas e implementar e desenvolver ideias susceptíveis de virem a integrar o futuro processo de cristalização de fitas a partir de matéria-prima.

Foi efectuado um registo fotográfico e de vídeo das experiências, através de um sistema de amplificação e filtragem de imagem que permitiu uma observação detalhada, mesmo em tempo real, do comportamento da zona fundida. Nas primeiras gerações dos fornos foram utilizados sistemas de vácuo para limpeza da atmosfera (de grande volume), mas abandonados nas versões posteriores, em favor de um sistema mais simples de lavagem contínua por fluxo de árgon.

Os fornos de *primeira geração* da fotografias 2.7 eram do tipo eléctrico-resistivo, com a placa num plano horizontal, pré-aquecida inferiormente por uma resistência em espiral, numa cavidade de cerâmica refractária com uma cobertura de quartzo para visualização, suportada numa estrutura simples de perfil de alumínio. O conjunto era colocado dentro de uma câmara (~50 l) em atmosfera de árgon. Exploraram-se para os eléctrodos vários materiais (e.g. cobre, grafite, etc.) e várias geometrias (e.g. pontuais vs. extensos), assim como sistemas de isolamento termoeléctrico (alumina, mica, lã de grafite, etc.). Estabeleceu-se um procedimento experimental para a limpeza, montagem e perfil de aquecimento das placas de silício, e observou-se o comportamento térmico, eléctrico e mecânico das mesmas. Verificou-se que, com alterações apropriadas no circuito de potência (maior tensão de arranque), era possível dispensar o pré-aquecimento e assim tornar o sistema bastante mais eficiente do ponto de vista de consumo energético. A experiência com este forno revelou uma importante mobilidade da zona e tornou evidente a necessidade de implementar algum sistema de retenção da zona no centro da placa. Surgiu então a ideia de utilizar, para este efeito, retroacção óptica a partir da própria placa.

O forno de *segunda geração* ainda com a placa num plano horizontal, mas colocada no centro de uma cavidade cilíndrica reflectora, realizada num bloco de cobre arrefecido, implementou a ideia da retroacção óptica. Nesta configuração, caso a zona se desvie do centro, a radiação por ela emitida é reflectida pelo espelho para o lado oposto ao do desvio na placa. Pequenos

desvios parecem assim ser compensados fazendo-a tender para a posição
centrada, pelo que as zonas conseguidas são relativamente mais estáveis do que no forno de primeira geração. Este forno foi também uma plataforma para teste de várias configurações e materiais, como eléctrodos planos de silício e cilíndricos de vários tipos de grafite (v. fig. 2.10), assim como apoios de quartzo para as placas.



(a)

(b)

Figura 2.7 Fornos de primeira geração com resistências de pré-aquecimento (a) transversais e (b) longitudinal (única).

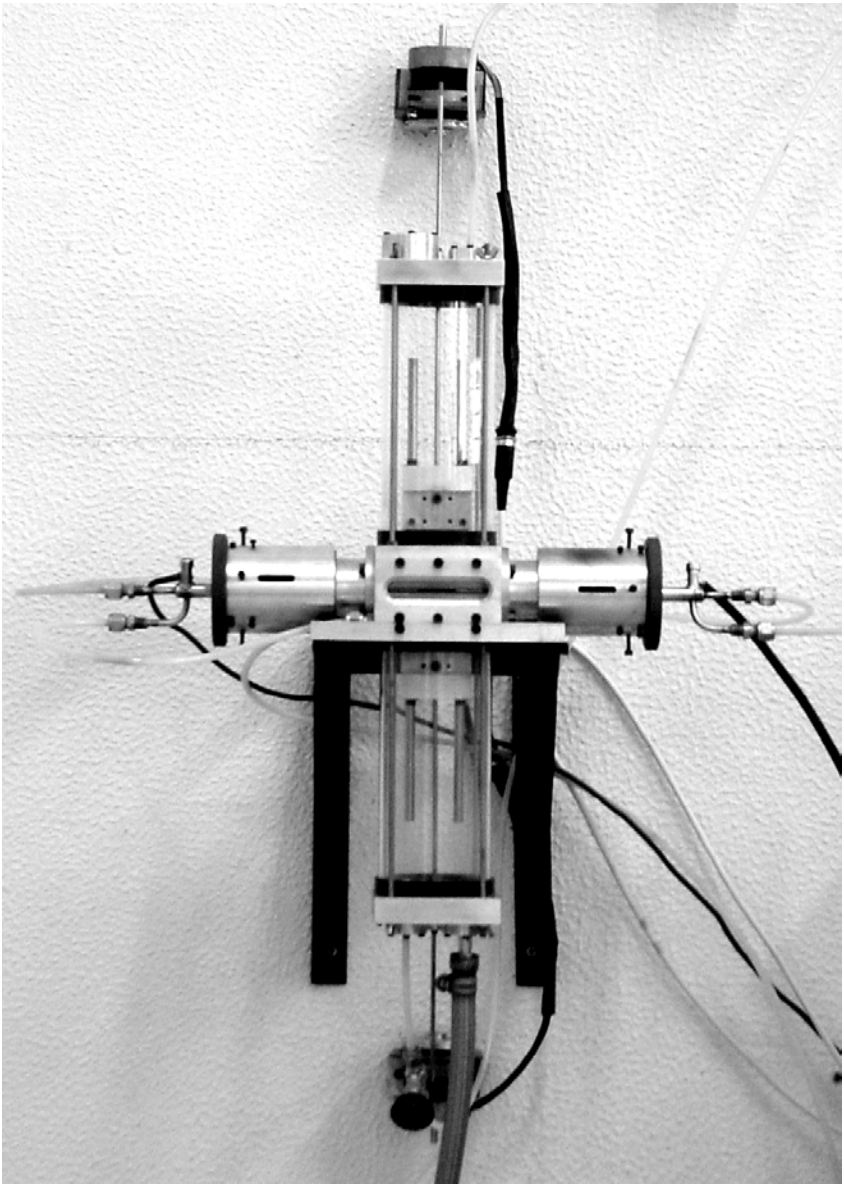


Figura 2.8 Forno de terceira geração.

O forno de *terceira geração* da fotografia 2.8 foi projectado para testar a possibilidade de recristalização de fitas por zona fundida eléctrica linear. É ainda de cavidade óptica cilíndrica mas com a placa colocada num plano vertical e com os contactos eléctricos nos bordos da fita. Este forno foi construído num único bloco de alumínio arrefecido interiormente e é autónomo do ponto de vista da atmosfera. Verificou-se que era possível efectuar um vácuo primário de 1 Pa o que evidencia uma boa vedação. As tampas laterais contêm um sistema relativamente elaborado de translação e orientação dos eléctrodos (v. fig. 2.9), destinado a possibilitar um controlo preciso da forma do menisco no bordo, permitindo a recristalização de fitas. O sistema tem também associado um sistema de translação externo, à atmosfera do forno (não visível na foto. 2.8), para movimentar as fitas e assim permitir o varrimento da zona.

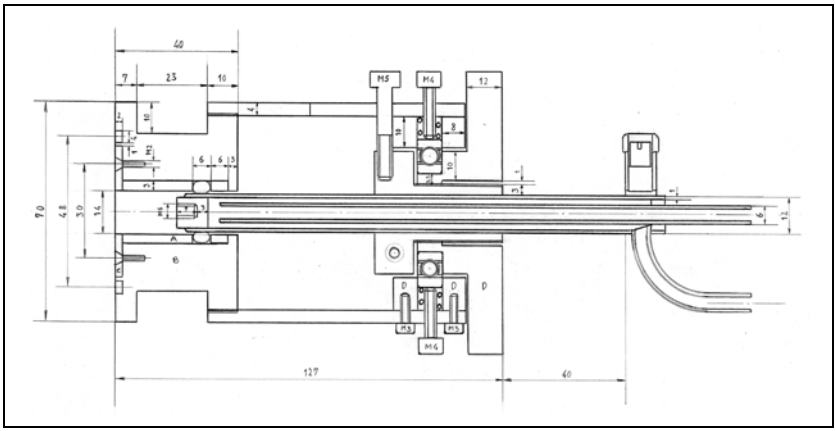
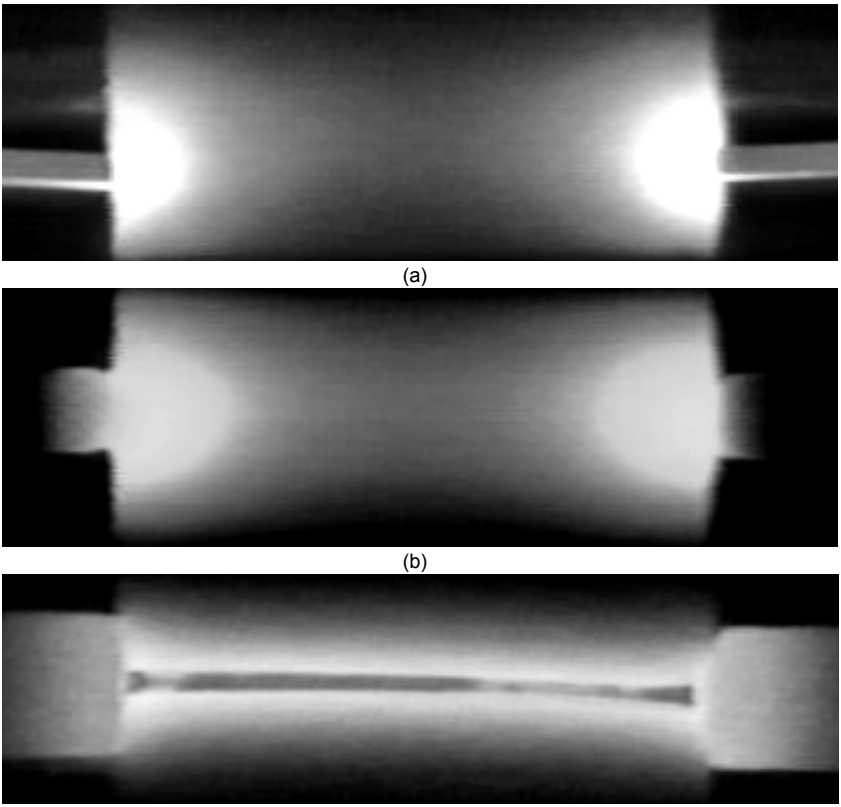


Figura 2.9 Eléctrodo refrigerado e respectivo sistema de posicionamento (desenho original) para o forno de 3ª geração.

A nova configuração oferece zonas excepcionalmente estáveis dado o forte gradiente térmico transversal à direcção da zona mas também, por isso mesmo, é muito mais susceptível do que as anteriores a problemas de fissuração e fracturas devidas às tensões internas geradas. Isto obriga à utilização de placas relativamente estreitas e transientes de aquecimento e arrefecimento lentos. Efectuou-se um programa extensivo de ensaios destinado a identificar e resolver os problemas inerentes a esta configuração, em particular o problema da interface grafite-silício e da geometria dos eléctrodos com vista à optimização da temperatura destes e, por inerência, dos bordos da fita. Foram testadas grafites de várias qualidades (densidades, condutividades) e escolhida uma pirolitica de alta densidade e qualidade espectroscopica (< 1 ppm) de forma a minimizar a contaminação

do silício. Verificou-se que os eléctrodos de grafite são muito *molhados* pelo silício (ângulo de contacto 12º [13]) o que origina extracção de massa da zona e acumulação nas extremidades dos eléctrodos, formando subsequentemente pontes sólidas muito fortes entre estes e as fitas. Uma vez formadas, as pontes sólidas muito dificilmente voltarão a fundir, visto que a corrente fecha-se principalmente pelo líquido. Isto torna geralmente impeditivo o movimento da zona fundida por varrimento directo sobre a ponta do eléctrodo, pelo que o objectivo inicial de ter um contacto exclusivamente líquido e um varrimento sem atrito pelo bordo foi frustrado.

Foram experimentados eléctrodos rotativos (v. fig. 2.11d) como forma de quebrar suavemente as pontes sólidas e assim conseguir recristalizar as placas, todavia também esta abordagem teve um sucesso limitado já que a maior área que se conseguiu recristalizar foi cerca de 15 mm de



(a) (b) (c)

Figura 2.10 Distribuições de temperatura na fita associadas a diversos tipos de eléctrodos: (a) Eléctrodos planos de silício, (b) e (c) Eléctrodos cilíndricos de grafite.

comprimento por 50 mm de largura. A área recristalizada apresenta uma superfície muito deformada e rugosa, o que é provavelmente indicativo de múltiplas rupturas (com solidificação da placa) e restabelecimentos da zona, e não de um varrimento contínuo. Finalmente foi tentada, com sucesso, a estabilização dos bordos por placas de grafite (e posteriormente de silício) conforme descrito na secção seguinte.

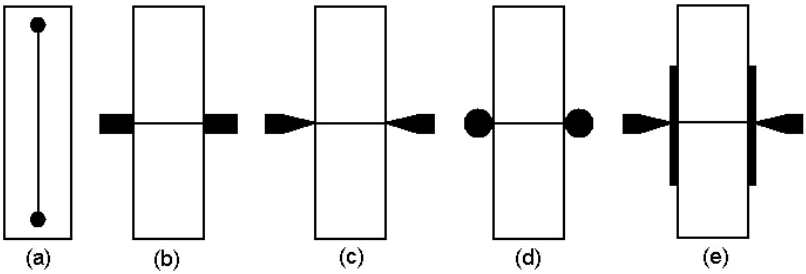


Figura 2.11 Evolução das configurações dos eléctrodos.

2.3.1 Recristalização por Zona Fundida Eléctrica Linear

A demonstração da viabilidade de recristalização de fitas por zona eléctrica linear (sem pré-aquecimento) foi conseguida apenas com a estabilização dos bordos por pequenas placas de grafite – *caixilhos* – (com secção de $5 \times 2{,}5$ mm^2) e com eléctrodos de material idêntico (v. fig. 2.11e). Nesta configuração o eléctrodo desliza suavemente sobre o caixilho e não há deslocamento relativo entre este e a placa vertical (os caixilhos têm um pequeno entalhe para montagem na fita de silício). As placas de grafite, devido ao seu volume estão relativamente mais frias do que os eléctrodos, pelo que são pouco molhadas pelo silício, sendo facilmente removíveis no final da recristalização. Por outro lado, sendo condutoras, tendem a distribuir a corrente e uniformizar a temperatura na área da amostra por elas subtendida, pelo que é necessário que os eléctrodos estejam muito quentes para gerarem o necessário gradiente de temperatura e forçarem a zona a manter-se no alinhamento destes durante a translação.

Se os eléctrodos tiverem pontas muito finas (pequena secção de passagem para a corrente) ou uma resistência de contacto elevada, aquecem excessivamente o caixilho na área de contacto gerando localmente um alargamento excessivo da zona. Isto aumenta a probabilidade de ruptura por molhagem do caixilho e extracção de líquido, tornando difícil a descolagem no final da experiência e resultando em fitas menos uniformes. A quebra de contacto entre a ponta do eléctrodo e o caixilho, devido a irregularidades neste ou por uma deficiente montagem (falta de pressão aplicada), gera um arco eléctrico que origina no local um grande volume de

fundido e, invariavelmente, o colapso da zona. Na interface com o caixilho, durante o varrimento, a zona oscila periodicamente entre posições acima e abaixo do contacto do eléctrodo. Pequenos defeitos ou fissuras podem ser soldados pelo varrimento da zona embora determinem uma trajectória diferente da rectilínea para aquela.

Este método, no entanto, não deverá ser aplicável a fitas muito largas, uma vez que, com o gradiente térmico gerado a partir do bordo, a parte central da placa é tanto mais insensível a ele quanto mais larga for. Isto poderá gerar curvatura na zona, fazendo com que se *atrase* na parte central da placa relativamente à posição no bordo, junto ao contacto eléctrico, mesmo para velocidades de varrimento modestas. Embora o limite de velocidade nesta configuração não tenha sido explorado, o registo mais alto foi 5.4 $mm \cdot min^{-1}$ numa placa de apenas 20 mm de largura. Observou-se também que a fusão na superfície das fitas parece ser precedida por fusão interna (por observação do brilho da placa na região da zona) e que é possível ter recristalização superficial, em alguns regimes de funcionamento.

A constatação de que a retroacção óptica passiva dos fornos de cavidade cilíndrica é de *per se* insuficiente para permitir velocidades de crescimento interessantes, determinaram a construção de um forno de *quarta geração* que incorpora um sistema de concentração de radiação por espelhos cilíndricos elípticos confocais (figuras 2.12 e 2.13). Os critérios de projecto e detalhes construtivos deste forno podem encontrar-se na referência [14]. Neste sistema a zona fundida pode obter-se exclusivamente por via eléctrica e por via óptica ou por qualquer combinação das duas, independente ou conjuntamente, conforme a escolha do circuito de potência (v. sec. 3.1). Esta configuração oferece assim um grau de liberdade suplementar no controlo, o que a torna mais versátil e permite obter fitas de melhor qualidade, embora à custa de maior consumo energético.

Os eléctrodos estão seguros por mandíbulas de aço inoxidável nas extremidades de hastes, introduzidas pelas tampas laterais do forno através de casquilhos isoladores de PTFE de baixo atrito, e pressionados contra os bordos da placa por um dispositivo elástico. O pré-aquecimento do material pelo sistema óptico facilita bastante o arranque da recristalização e, por outro lado, a geometria do eléctrodos é irrelevante, podendo os contactos eléctricos estar relativamente *frios*, uma vez que as zonas fundidas estão muito bem localizadas no centro óptico do forno. No regime dominado pela componente óptica a zona tende a surgir no centro da placa e propagar-se para os eléctrodos, ao contrário do que é usual.

Tal como na variante com suportes de grafite, se a velocidade for elevada a zona encurva-se atrasando-se na parte central da fita, relativamente à posição dos eléctrodos, podendo mesmo extinguir-se e reaparecer próximo da zona de equilíbrio, no centro óptico do forno. Se o movimento for interrompido a zona deriva, com uma constante de tempo

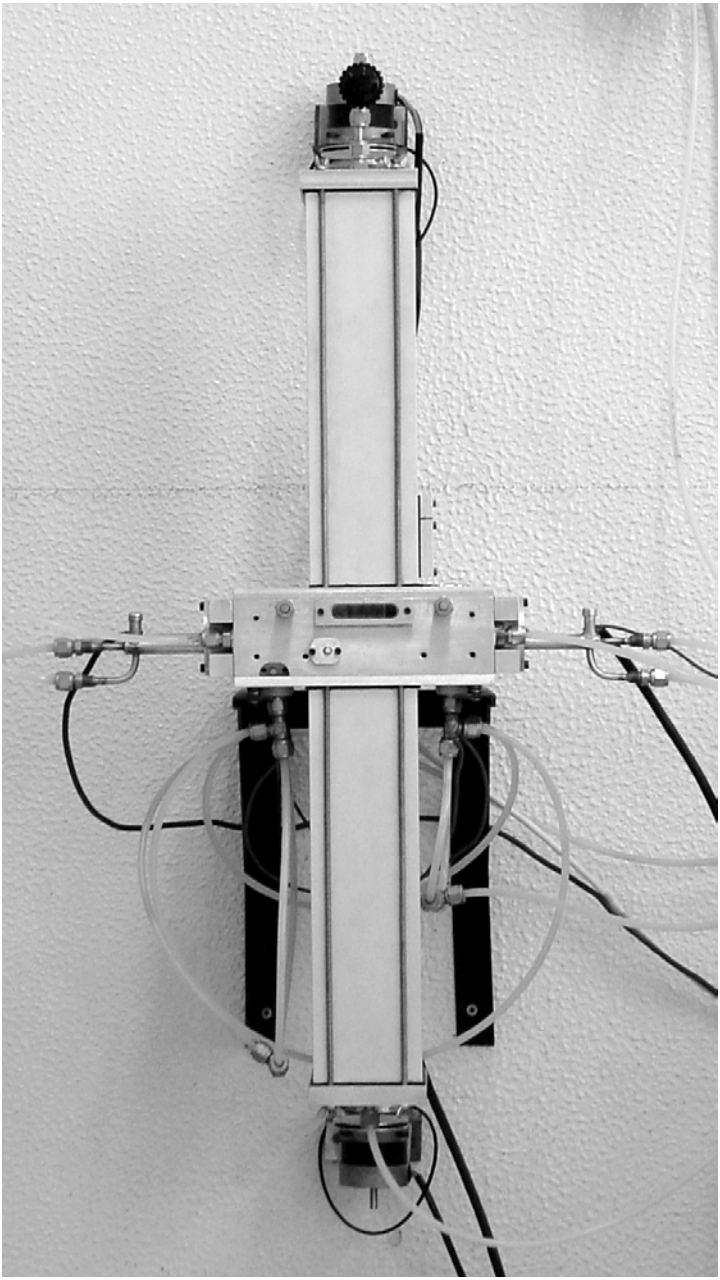


Figura 2.12 Forno de quarta geração (na sua última versão).

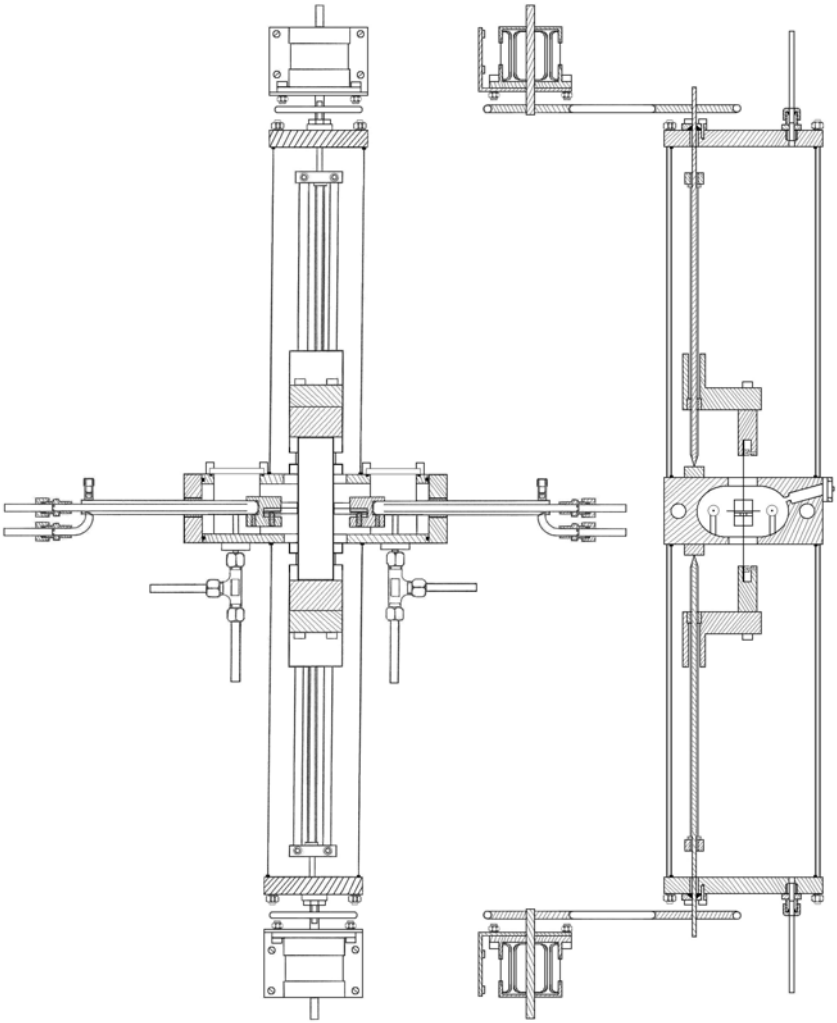


Figura 2.13 Duas vistas em corte do forno de quarta geração.

própria do sistema, para a posição de equilíbrio, por acção do gradiente térmico imposto. Para potências ópticas muito elevadas a placa fica uniformemente aquecida e a corrente dispersa-se, pelo que esta situação determina um limite superior para a velocidade de recristalização.

No mesmo forno realizaram-se também recristalizações com bordos suportados por placas de silício. Contudo nesta configuração verificou-se a impossibilidade de recristalização puramente eléctrica, ou seja sem componente óptica a zona fica imóvel, não acompanhando o movimento dos eléctrodos, devido à ausência do necessário gradiente térmico. Também foi tentada, sem êxito, a técnica de recristalização com aumento de área e correspondente redução de espessura das fitas, conhecida como STTRECH (*Silicon Tape Thickness Reduction and Crystallization*), possivelmente devido a problemas com os contactos nos bordos da fita, como pontes sólidas com as placas de suporte. A corrente persiste em fechar-se por onde já existe fundido e a mais pequena perturbação nos contactos eléctricos tende a ser catastrófica, eliminando a zona ou originando o seu colapso.

Na recristalização com bordos suportados por placas de silício, a largura destas (10 mm) foi escolhida apenas por conveniência de montagem durante a fase de demonstração da técnica, sendo que deverão substituir-se por outras mais estreitas, de forma a perturbarem menos a distribuição de temperatura na fita. A espessura deverá ser suficiente para impedir que zona chegue aos eléctrodos e assim evitar a contaminação com carbono, cerca de 2,5 mm parecem suficientes. Observou-se que pequenas assimetrias no contacto dos eléctrodos originam um menisco para a placa de suporte e fusão apenas por uma das faces da placa vertical a menos de 1 mm do bordo. A aderência desta às placas de suporte, por acumulação de massa no ângulo de intercepção com elas, constitui um sério problema e uma desvantagem importante desta variante. É que a soldadura das placas origina fortes tensões internas nas fitas recristalizadas que praticamente inviabilizam a remoção dos suportes sem fractura daquelas.

Também nesta configuração, a velocidade máxima de recristalização depende fortemente da componente óptica, como mostra a tabela 2.1. As potências eléctricas típicas em condições de recristalização são 200-300 W (350 W para a situação exclusivamente eléctrica). As correntes de fecho da zona típicas são de 25 A e as de trabalho de 30 A, dependendo muito das resistências de contacto dos eléctrodos e dimensões das placas. Variações de potência até 10% são possíveis durante a recristalização. A razão entre potência óptica e eléctrica em condições de trabalho é 5,5-6,0. Na configuração com acoplamento óptico-eléctrico verifica-se que a potência óptica sobre cerca de 50% entre as condições de fecho da zona e as de trabalho enquanto que a potência eléctrica desce uns 12,5% (cf. sec. 3.1). Apesar do menor consumo energético da variante exclusivamente eléctrica, a maior velocidade e largura de placa possíveis na variante com componente

óptica, determinam um consumo energético por unidade de área gerada semelhante em ambos os casos, 37-39 $kWh \cdot m^{-2}$, ou seja cerca de 50% superior ao da recristalização exclusivamente óptica.

Potência Óptica / W	700	1000	1200
Velocidade / mm·min^{-1}	7,5	10	12,5

Tabela 2.1 Variação da velocidade de recristalização em função da potência óptica na configuração com bordos suportados por placas de silício.

São necessários melhoramentos ao nível do sistema de translação e dos suportes dos eléctrodos de forma a aumentar a uniformidade do varrimento e assim a qualidade morfológica das fitas. Uma pressão de contacto variável origina variações de potência eléctrica na zona durante a recristalização e sobreaquecimento local das placas de suporte passível de causar fusão e aderência destas aos eléctrodos. Para este fim a utilização de grafites macias (porosas) é preferível por deslizarem com menor atrito e desta forma originarem um movimento mais suave.

Os resultados da caracterização das fitas recristalizadas mostram que a dimensão característica do grão naquelas, isto é a largura, tem um valor máximo da mesma ordem da do grão original, na parte central da fita, sendo muito alongado na direcção do varrimento da zona. Junto aos bordos a largura reduz-se para valores de 1-5 mm. As velocidades elevadas reduzem o tamanho de grão para valores inferiores a 5 mm ao centro e a 1 mm nos bordos (sobretudo no caso dos suportes de grafite). De resto a qualidade da superfície e os defeitos típicos observados, em particular a alta densidade de maclas, são semelhantes aos das placas de recristalização óptica simples em árgon (ROA, tomadas aqui como referência – cf. [14]).

O valor médio para a densidade de deslocações em pequenas áreas (~150 $\times$ 100 μm^2) nas amostras recristalizadas com caixilhos de grafite é $1\text{-}2 \cdot 10^6$ cm^{-2} (cf. tab. 2.2) o que é inferior ao valor médio encontrado nas placas ROA. Nas amostras recristalizadas com caixilhos de silício, os valores são da mesma ordem dos das placas ROA. Observou-se maior densidade de deslocações junto aos bordos das placas recristalizadas com caixilhos de grafite assim como inclusões de carbono e certamente precipitados de SiC, que devem posteriormente ser removidos.

Os comprimentos de difusão dos portadores minoritários são relativamente modestos embora, em média, ligeiramente superiores aos das placas ROA. Os baixos valores encontrados devem-se provavelmente a defeitos estruturais electricamente activos, como deslocações, falhas de empilhamento e fronteiras de grão, bem como efeitos da contaminação com o carbono. O máximo comprimento de difusão (62 μm) numa placa recristalizada com caixilhos de grafite (AMA 6) foi obtido numa configuração em que a componente óptica era particularmente mais importante que a

eléctrica. Em qualquer dos casos não é evidente uma relação da densidade de deslocações ou do comprimento de difusão com a velocidade de recristalização, devido à grande dispersão dos resultados experimentais (insuficiente amostragem).

	V / mm·min^{-1}	N_{dis} / 10^6cm^{-2}	L / μm
Suportes de Silício	5,0	3,0	45
	7,5	2,0	46
	10,0	2,0	67
	12,5	4,0	57
Suportes de Grafite	1,0	0,5	62
	1,3	2,0	41
	3,3	2,0	31
	5,4	1,0	43

Tabela 2.2 Densidades de deslocações (N_{dis}) e comprimentos de difusão (L) encontrados para diversas velocidades de recristalização. Os controlos para as placas com bordos suportados por placas de silício são de material *Baysix* (L_{med} = 115 μm) e para as placas com suportes de grafite são de material *Silso* e *Eurosil* (L_{med} = 193 μm).

Célula	**K3**	**AMA 6**
Area / cm^2	1,26	1,54
J_{sc} / mAcm^{-2}	15	14
V_{oc} / mV	370	470
FF / %	38,8	56,8
Rendimento / %	5,6	6,5

Tabela 2.3 Parâmetros característicos da melhor célula realizada em material recristalizado por Zona Fundida Eléctrica Linear. O controlo K3 é de material *Baysix* e a célula AMA 6 foi obtida com bordos suportados por placas de grafite.

Uma célula fotovoltaica simples realizada na amostra AMA 6 mostra uma densidade de corrente de curto circuito (J_{sc}), factor de preenchimento (FF) e rendimento superiores, não só às melhores placas ROA como aos próprios controlos *Baysix*, com mais do dobro do comprimento de difusão (v. tabs. 2.2, 2.3). Para isto certamente contribuiu a qualidade superior do material de base e um *gettering* eficaz com o fósforo durante a formação da junção.

2.3.2 Lago de Alimentação da Zona

Apesar de interessantes, os resultados obtidos nas técnicas de recristalização com bordo suportado não constituíam o objectivo final do projecto, a saber, a cristalização a partir de matéria-prima. Por esta razão o forno de quarta geração foi modificado de forma a acomodar um sistema para formação de um lago de silício fundido e um sistema de transporte de matéria-prima sob forma granular até ao referido lago.

Quanto à sua implementação, foi inicialmente considerada a possibilidade de o fazer por via eléctrica, tal como a própria zona, com um

conjunto de eléctrodos dispostos em torno do lago, associados a um sistema de comutação da corrente. Foram também realizadas algumas experiências com arcos eléctricos e com indução electromagnética. A abordagem de fusão por múltiplos eléctrodos não chegou a ser tentada, devido a dificuldades práticas de implementação, a abordagem por arco eléctrico foi descontinuada numa fase muito incipiente do seu desenvolvimento, principalmente devido à constatação dos problemas de contaminação põe. Conseguiram-se apenas fusões superficiais em placas de silício, visto não se dispor, na altura, de fontes de alimentação suficientemente potentes. Na abordagem de fusão por indução utilizou-se uma lâmpada de halogéneo de 150 W para pré-aquecimento e um indutor de 3 espiras de 30 mm de diâmetro (com arrefecimento interno) alimentado por uma fonte de radiofrequência (Huttinger TIG 5/300, 5 kW, 300 kHz). Os lagos realizados exibem inicialmente uma forma anular que depois se propaga radialmente para o interior e para os bordos até fundir todo o volume disponível. Esta abordagem foi no entanto abandonada no presente trabalho devido aos problemas de controlo e adaptação que pôs. Assim a realização do lago por concentração óptica, cuja tecnologia é melhor conhecida, foi a solução escolhida.

No intuito de manter o sistema eficiente e compacto foram testadas diversas geometrias de espelhos e cavidades ópticas susceptíveis de gerarem uma densidade de radiação suficiente para a realização do lago. Uma das possibilidades mais interessantes foi a demonstração de um lago, realizado em placas de silício pequenas (~30 $\times$ 40 $\times$ 0.35 mm^3), com 2 lâmpadas de halogéneo comerciais (OSRAM HLX 64635 [15]) de apenas 150 W montadas diametralmente acima e abaixo da placa. As lâmpadas têm um reflector de infravermelhos (revestimento de ouro) elipsoidal com distância focal de 32 mm e abertura 42,5 mm (rendimento geométrico estimado de 75 %). Devido a curta distância focal, não só a radiação focada contribui para o aquecimento da placa como praticamente toda a radiação directa é também aproveitada. Esta solução apesar de muito eficiente resulta em lagos pequenos (< 5 mm) e tem a desvantagem de que a lâmpada e o reflector degradam-se rapidamente por deposição de óxidos de silício, sob a forma de pó, na sua superfície, como consequência da proximidade ao lago. Além disso apresentava grandes dificuldades de adaptação ao aparato existente. Por outro lado sistemas com lâmpadas de halogéneo mais potentes e distâncias focais maiores, embora de mais fácil adaptação, resultavam em perdas incomportáveis, devido à dispersão da radiação e dificuldade de focagem com filamentos grandes, pelo que exigiam a utilização de isolamento térmico (contaminante) para realização do lago.

Considerou-se então necessário o recurso a um sistema com lâmpada de arco (Christie Model SLH20-1 com lâmpada Xenolite CXL-20 de 2 kW, 82 A \ 24,6 V DC, nominais) com um reflector elipsoidal com distância focal de

480 mm e abertura de 300 mm (com focagem da lâmpada ajustável em 3 eixos), por forma a conseguir um lago com as dimensões desejadas e algum excesso de potência para a fusão da massa acrescentada. O rendimento geométrico do espelho elipsoidal (i.e. a fracção de radiação focada), define-se como a fracção de ângulo sólido subtendido pelo foco do espelho (o ponto de emissão de radiação) de acordo com a figura 2.14, ou seja

$$\eta = \frac{1}{4\pi}\int_{0}^{2\pi}\int_{\theta_1}^{\theta_2} \sin\theta \cdot d\theta \cdot d\varphi = \frac{1}{2}\left(\cos\theta_1 - \cos\theta_2\right) \tag{2.2}$$

no presente caso a eficiência estimada é cerca de 64%. Devido à grande distância focal a componente de radiação difusa não é aproveitada.

Esta fonte de radiação tem algumas vantagens relativamente às tradicionais lâmpadas de halogéneo, como por exemplo uma área de emissão mais pontual o que permite uma excelente focagem, uma temperatura de cor correspondente à luz do dia (6200 K) e um espectro de emissão com grande fracção de potência na região do ultravioleta, sendo assim mais adaptado à banda de absorção do silício, razões pelas quais é frequentemente utilizada em simuladores solares.

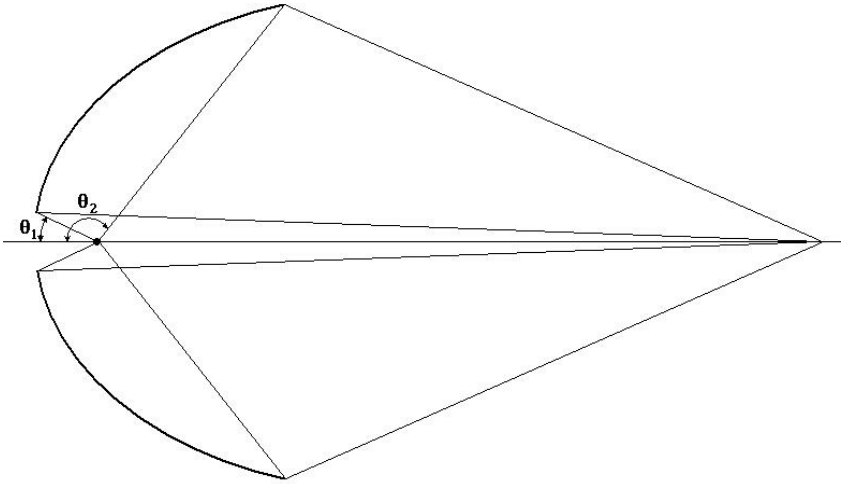


Figura 2.14 Ângulo sólido subtendido pelo foco do espelho.

O sistema tem, no entanto, desvantagens evidentes de versatilidade, eficiência e custo, que o tornam particularmente menos adequado para um ambiente industrial. É muito ineficiente uma vez que 2/3 da potência é gasta no circuito de alimentação e controlo e, da fracção consumida na lâmpada, uma grande parte é gasta a aquecer os eléctrodos e o gás na ampola. Da potência transformada em radiação só 2/3 são focados pelo espelho, como se viu anteriormente. A lâmpada funciona em atmosfera de xénon, a alta pressão e temperatura, tipicamente 10 bar a frio e até 25 bar em operação, com a superfície da ampola a uns 600ºC, podendo alguns modelos originar ozono [16]. Por estas razões as lâmpadas exigem cuidados especiais de manuseio e uma cobertura adequada, com ventilação forçada para arrefecimento da lâmpada e do espelho. Disto resulta um aparato muito mais volumoso do que o próprio forno, como pode ver-se na fotografia 2.15.

A alimentação eléctrica efectua-se por um transformador variável rectificado (IREM N3-X75/95DM, 5,9 kVA, 45-85 A), através de um circuito limitador de corrente (a lâmpada tem uma resistência dinâmica negativa), e tem um sistema de ignição de alta tensão (tipicamente 50-70 kV_p) para o arranque, o que torna difícil a regulação do fluxo luminoso para baixas potências. Isto pode contudo efectuar-se, de forma contínua, por bloqueio parcial do fluxo admitido ao forno, por um obturador (*corta-fogo*) que está integrado na caixa da lâmpada. O ruído e as vibrações geradas pelos (2) ventiladores são mais um aspecto indesejável, uma vez que são transmitidas ao forno e podem notar-se na própria superfície do lago.

Experiências preliminares com a lâmpada de arco permitiram constatar a necessidade de reduzir as perdas deste sistema e aumentar a densidade de radiação no foco. Para tal foram construídos sistemas ópticos auxiliares, como um espelho cónico interno (v. fig. 2.16) e um espelho elipsoidal, com distância focal de 40 mm e 37 mm de abertura para uma lâmpada de halogéneo de 400 W. O primeiro espelho corrige uma ligeira dispersão da radiação focada da lâmpada de arco, causada por pequenos desajustes no acoplamento ao corpo do forno ou outras perturbações, o segundo acrescenta uma fracção significativa de potência óptica, principalmente directa, ao lago. Tem um rendimento geométrico estimado de apenas 26 % devido a que a maior parte da radiação é interceptada pela ampola da lâmpada, muito grande para a dimensão do espelho, que foi determinada por constrangimentos de acoplamento ao corpo do forno. Pela mesma razão a lâmpada de arco foi inicialmente montada por baixo da placa do lago e a lâmpada de halogéneo por cima, sendo confocais no centro do lago a cerca de 50 mm da intercepção com a placa vertical (dependendo da largura desta), ambas em incidência normal. A extremidade de menor diâmetro do cone penetra no corpo do forno (v. foto. 2.17), o que causa uma perturbação importante na distribuição de radiação da cavidade óptica.

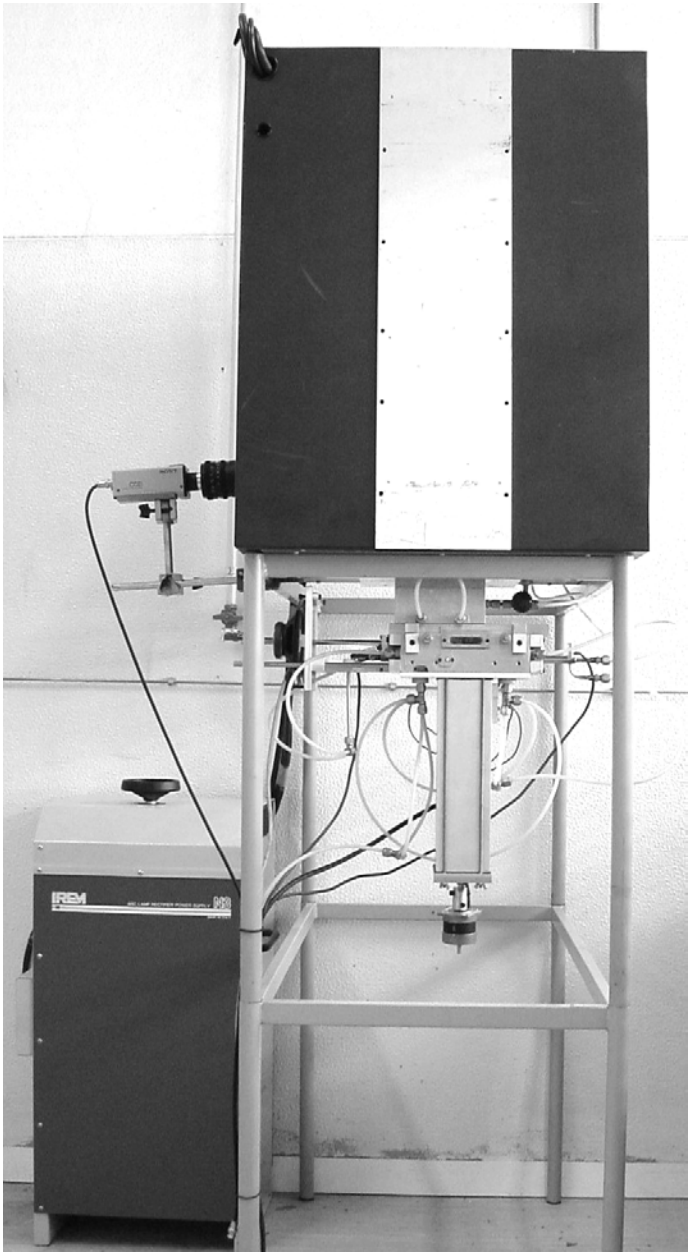


Figura 2.15 Forno de quarta geração com lâmpada de arco e sistema de alimentação de matéria prima acoplados.

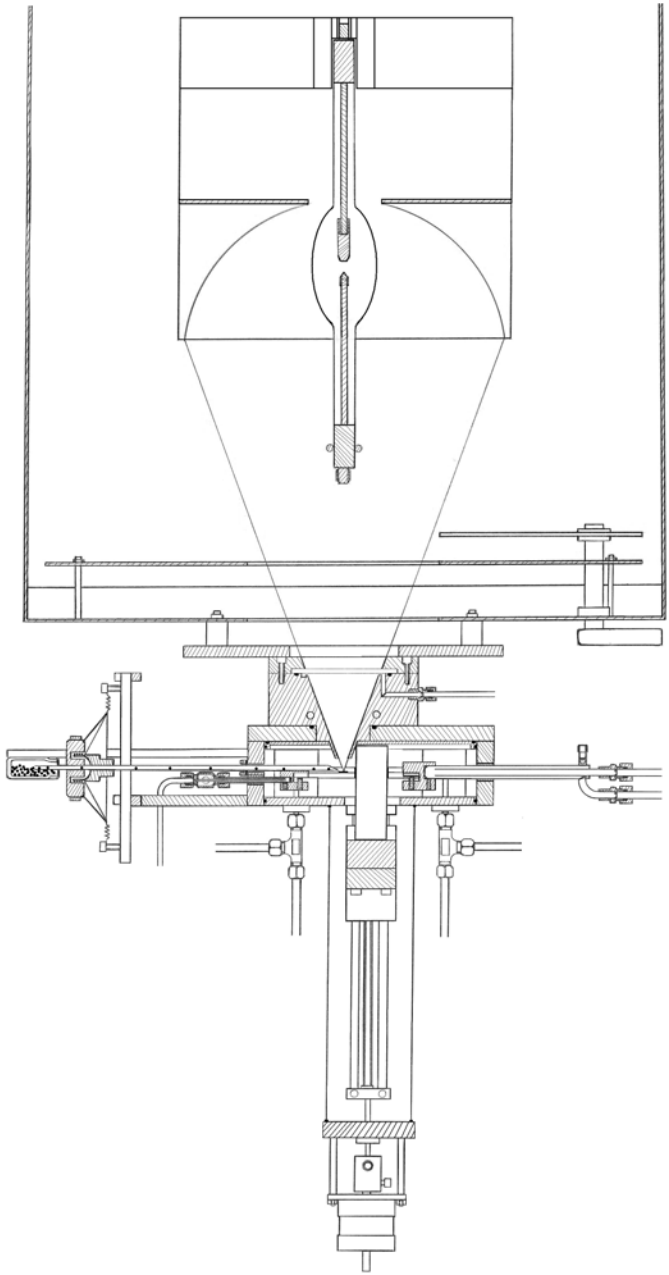


Figura 2.16 Desenho em corte do forno da fotografia 2.15.

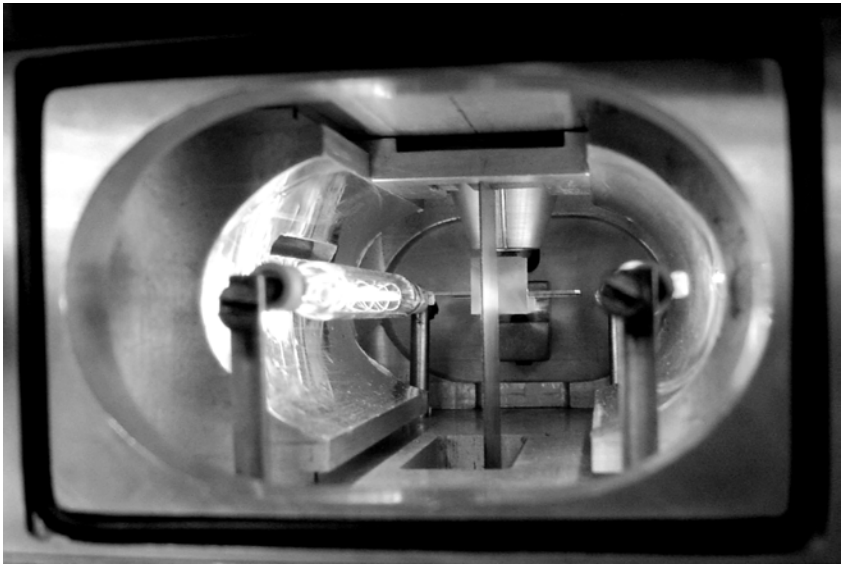


Figura 2.17 Interior do forno com as lâmpadas a uns 75 W. Pode ver-se a extremidade do espelho cónico para geração do lago e a placa intermédia do lado esquerdo.

Nesta configuração, foi demostrada a possibilidade de incorporação de massa nos *lagos*, quer em atmosfera oxidante quer inerte, embora no primeiro caso o lago apresente uma camada de óxido à superfície que dificulta a incorporação dos grânulos de silício. No entanto, como a incorporação era feita, obviamente, pela face superior do lago e a maior parte da potência era dissipada na face inferior, a taxa de incorporação era muito baixa. Por outro lado a distância do lago à placa vertical era fixa e relativamente grande, o que punha problemas importantes de estabilidade da zona. Por estas razões o forno foi alterado de forma a acomodar a lâmpada de arco acima da placa do lago e a variar continuamente a distância do lago ao centro do forno (a configuração das figuras 2.15 e 2.16). Isto por sua vez permitiu dispensar o sistema auxiliar de 400 W.

A injecção de árgon no forno faz-se normalmente por uma abertura anular na secção de maior diâmetro do espelho cónico, tangencialmente a uma janela de quartzo de qualidade óptica que veda a atmosfera do mesmo. Este ponto de injecção foi escolhido por permitir manter sempre limpas as superfícies do cone e da janela, embora tenha a desvantagem de soprar o gás mesmo por cima da superfície do lago, aumentando assim as perdas por convecção. A extracção do gás faz-se essencialmente pelas folgas de inserção dos eléctrodos, nas tampas laterais. A formação de depósitos de pó de óxidos de silício nas superfícies internas do forno (e das placas) torna necessária a sua limpeza periódica.

As dimensões do espelho cónico não foram optimizadas (em particular no que respeita ao diâmetro da abertura junto ao foco), o seu projecto foi empírico. Trata-se de um elemento que apresenta semelhanças com os utilizados em alguns tipos de módulos fotovoltaicos designados como concentradores sem imagem (*nonimaging concentrators*). O uso de componentes cónicos é comum em módulos concentradores, por vezes, tal como na presente aplicação, como elementos secundários de concentração [17, 18, 19, 20]. Os princípios básicos de projecto e algumas simulações numéricas da distribuição de radiação por eles gerada podem encontrar-se nas referências [18, 21]. Estes elementos não têm o mesmo poder de concentração que os sistemas refractivos mas têm a vantagem de oferecerem uma distribuição de radiação mais uniforme na abertura de saída e de serem mais tolerantes a erros de alinhamento, que é justamente o que se pretende nesta aplicação.

A densidade da radiação no foco das lâmpadas pode modelar-se como uma distribuição do tipo gaussiano, [22, 23] com uma largura a meia altura de aproximadamente 2 vezes o diâmetro da fonte, cuja área no presente caso, é cerca de $1{,}5 \times 5$ mm^2 [15]. Assim a maior densidade de radiação encontra-se num círculo de raio 5-6 mm, centrado no foco teórico do reflector elipsoidal. O diâmetro do lago é fundamentalmente determinado pela

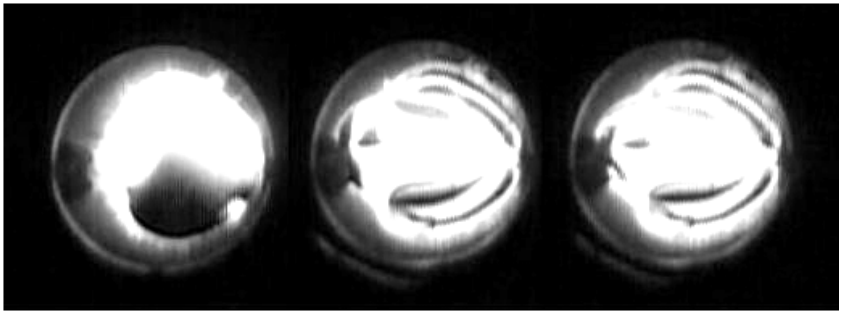


Figura 2.18 Alongamento do lago com a passagem de corrente (da esquerda para direita). É visível o bordo do espelho cónico, assim como a abertura para a zona fundida do lado direito dos lagos.

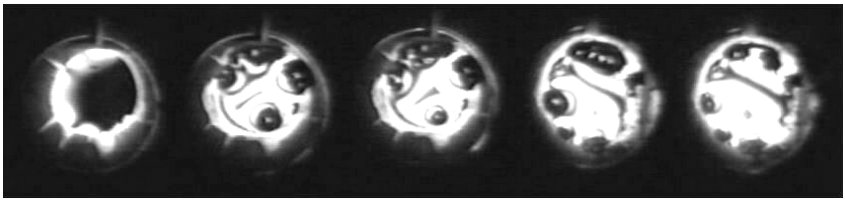


Figura 2.19 Sequência de imagens mostrando a incorporação de bolas de silício no lago. É visível a fenda no espelho cónico para a placa vertical do lado superior das imagens.

Figura 2.20 *Castelo* com cerca de 4,5 mm de altura com menisco para a placa intermédia. O lago foi realizado numa pequena placa de silício com $12 \times 12 \times 0.7$ mm^3 sobreposta à placa principal.

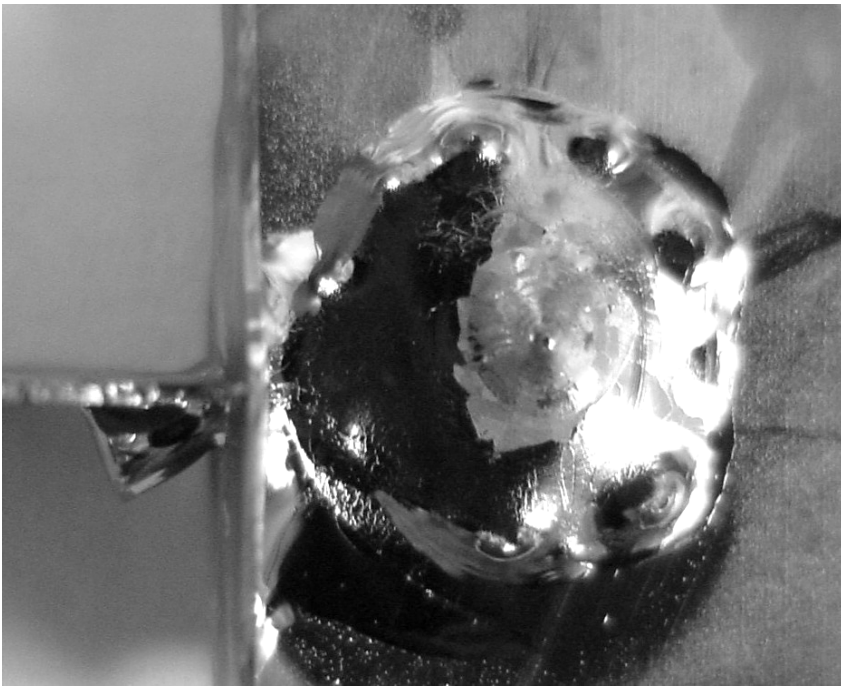


Figura 2.21 Vista superior de um *castelo* mostrando (do lado esquerdo) a placa vertical com acumulação de massa junto à placa intermédia devido à ruptura da zona.

potência da lâmpada de arco, no entanto as lâmpadas de halogéneo internas também contribuem de forma significativa com uma pequena componente da radiação focada e uma grande componente da radiação difusa na cavidade. A corrente eléctrica que passa na placa do lago também dá a sua contribuição, como é evidente pelo aumento de diâmetro e deformação por ligeiro alongamento na direcção de passagem da corrente (v. fig. 2.18). A taxa de incorporação de massa no sistema está limitada pela potência disponível para manter o volume de silício fundido, compensando as perdas para o ambiente. De facto, a potência constante, verifica-se uma diminuição do diâmetro do lago à medida que a convexidade do fundido aumenta.

Outro efeito interessante é a subida de nível que ocorre devido à acumulação de bolas de silício depositados na periferia do lago ou que flutuaram até lá e estão apenas parcialmente fundidas, sendo molhadas por um menisco de líquido. Sucessivas camadas dessas bolas resultam em formações características – *castelos* – com até 5 mm de altura acima do nível original (v. fotos. 2.20, 2.21). Isto poderá resultar na quebra de continuidade da zona até à placa vertical e, assim, do transporte de massa. Por outro lado a proximidade do lago à placa intermédia aumenta o risco de formação de menisco do lago para aquela. A zona na placa vertical tende a acompanhar localmente o menisco, ficando oblíqua pelo que, para melhor definir o ponto de injecção de corrente, é usual deixar-se 1-2 mm de distância mínima entre o bordo do lago e a placa intermédia. O ligeiro afastamento do lago evita também que a placa vertical fique parcialmente encastrada no cone (através de uma fenda realizada nele) evitando a perturbação adicional da distribuição de temperatura nesta placa e as maiores tensões internas a acompanham.

2.3.3 Sistema de Transporte de Massa

A matéria prima utilizada na presente instalação tem a forma de pequenas bolas de silício de granulometria variável (v. foto. 2.22), obtidas por uma tecnologia de deposição a partir de fase gasosa em leito fluidizado, do fabricante Ethyl Corporation. Observou-se que o material de base tem uma diversidade de tamanhos de bolas (até ~3,5 mm de diâmetro) maior do que o desejável para a presente aplicação pelo que foram seleccionadas, por peneiração, apenas as bolas com diâmetros de inferiores a 1,5 mm e com uma massa média ligeiramente inferior a 1,5 mg (a densidade do Si a 298ºC é 2329 kgm^{-3} [24]). Mesmo assim deve notar-se que as bolas maiores têm um diâmetro que é quase o dobro da profundidade do lago.

Um pequeno volume (~7,5 cm^3) destas bolas é armazenado num reservatório externo ao corpo do forno, mas partilhando da sua atmosfera através de um tubo de quartzo com diâmetro interno de 3 mm, para onde as bolas são descarregadas (v. fig. 2.16). A posição e inclinação do conjunto é

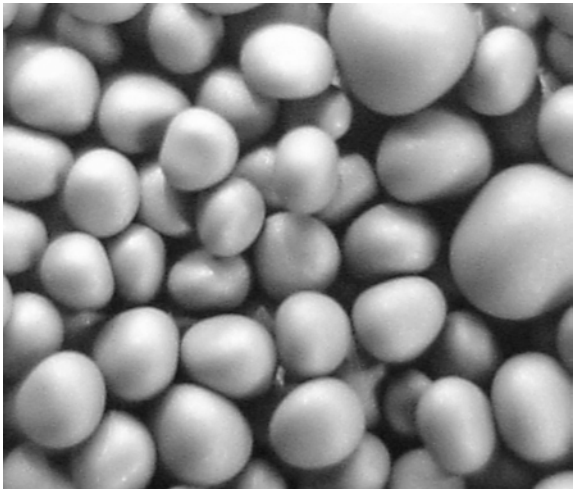


Figura 2.22 Matéria-prima: Silício granular da Ethyl Corporation.

ajustável, mesmo durante a experiência. A extremidade do tubo junto do bordo do lago é chanfrada, de forma a minimizar o bloqueio de radiação, e tem um raio de curvatura de cerca de 5 mm para facilitar a descarga das bolas, impedindo que estas permaneçam nessa secção demasiado tempo (devido às baixas velocidades de alimentação). Isto é importante uma vez que as bolas apresentam tendência para bloquear a saída do tubo devido à fusão parcial, coalescimento e aderência à parede deste. O tubo está montado praticamente na horizontal e é colocado a 3-4 mm acima da superfície do lago de forma a evitar a queda das bolas com demasiada velocidade, o que pode causar a ruptura daquele. Todavia é necessário encontrar uma solução de compromisso neste aspecto, visto que uma inclinação demasiado pequena dificulta o transporte das bolas e a proximidade da superfície pode originar pontes sólidas com o tubo, por acumulação de bolas parcialmente fundidas no bordo do lago.

O movimento das bolas até ao lago é impulsionado por um sistema de transporte vibratório, tal como noutras instalações de laboratoriais [25, 26] e industriais (método EMC – v. sec. 1.1) [27], que utilizam o mesmo tipo de matéria-prima. O tubo de alimentação é actuado pelo solenóide de um altifalante de 6 W (Topsom, impedância de 4/8 Ω, diafragma com 110 mm de diâmetro), suspenso por molas da estrutura do forno de forma a transmitir-lhe tão pouca vibração quanto possível. O coeficiente de atrito (de rolamento) das bolas individuais com a parede no tubo é bastante baixo ($\mu < 0{,}1$) embora aumente consideravelmente em condições de funcionamento, uma vez que as bolas tendem a deslizar, e não a rolar, no interior do tubo bloqueando o movimento umas das outras.

A velocidade de deslocamento parece proporcional a razão entre a amplitude do movimento (na direcção do avanço) e o período. Esta razão é determinada pelo sistema globalmente e, em particular, pela característica do altifalante, cuja amplitude cresce com o período. O caudal é controlado em amplitude mas, para um valor fixo desta, depende fortemente da massa oscilante, ou seja das condições de enchimento do tubo e do reservatório, diminuindo com o tempo até esgotar a massa de bolas disponível. A frequência é mantida fixa e num valor baixo já que não se observa qualquer movimento das bolas a altas frequências. Do ponto de vista experimental a frequência de excitação óptima parece ser aquela para a qual o sistema altifalante - molas está em ressonância, o que ocorre a 16 Hz, para uma onda em dente de serra com 3 ms de tempo de subida e 60 ms de tempo de descida. Nestas condições o caudal pode variar entre 50 a 1500 $mg \cdot min^{-1}$.

A excitação do tubo de alimentação não é puramente longitudinal, tem uma componente transversal importante, tendente a originar um transporte descontínuo das bolas, por *pacotes* ao longo do tubo. Isto deve-se à existência de nodos, em particular nos pontos de prisão daquele (o altifalante e a membrana de vedação à entrada no forno), onde as bolas tendem a parar e bloquea-lo. Os *pacotes* que vêm a seguir no tubo poderão pressionar aqueles que estão parados no sentido do avanço, mas usualmente é necessário variar a frequência para fazer um *pacote* deslocar-se entre nodos de vibração (*seguir a onda*). A componente de vibração longitudinal, por outro lado, gera um movimento uniforme e contínuo das bolas. Este sistema todavia não foi estudado exaustivamente com vista a estabelecer um modelo de controlo para a alimentação do lago (que está, naturalmente, correlacionado com a taxa de extracção de fita).

2.4 Referências

[1] W.G. Pfann, *Zone Melting*, 2nd Ed., John Wiley & Sons, USA, 1966.

[2] M. Neuberger e S.J. Wells, *Silicon*, Electronic Properties Information Center: Report DS-162, Hughes Aircraft Company, USA, 1969, p. 65.

[3] B.M. Yavorski, A.A. Detlaf, *Prontuário de Física*, MIR, Moscovo, 1984.

[4] D.E. Aspnes, *Optical functions of liquid Si*, Properties of Crystalline Silicon, Edited by Robert Hull, INSPEC, The Institution of Electrical Engineers, London, 1999, p. 696.

[5] Landolt-Börnstein, *Numerical data and functional relationships in science and technology*, Edited by K.-H. Hellwege e O. Madelung, Vol.17 - Semiconductors, Springer-Verlag, 1984.

[6] H. Ming Liaw, *Crystal Growth of Silicon*, Handbook of Semiconductor silicon Technology, Edited by W.C. O'Mara, R.B. Herring & L.P. Hunt, Noyes Publications, U.S.A., 1990, p. 94.

[7] M.N. Wybourne e M.R. Brozel, *Thermal conductivity of c-Si*, Properties of Crystalline Silicon, Edited by Robert Hull, INSPEC, The Institution of Electrical Engineers, London, 1999, p. 165.

[8] *CRC Handbook or Chemistry and Physics*, 78th Ed., Edited by D.R. Lide e H.P.R. Frederikse, CRC Press, 1997.

[9] W.G. Pfann, *Zone Melting*, 2nd Ed., John Wiley & Sons, USA, 1966, p. 101.

[10] W.G. Pfann, *Zone Melting*, 2nd Ed., John Wiley & Sons, USA, 1966, p. 118.

[11] R.L. Wallace et al., *String-Ribbon – A new silicon sheet growth method*, Second World Conference on Photovoltaic Solar Energy Conversion, Report EUR 18656 EN, Office for Official Publications of the European Communities, Luxembourg, 1998, p. 1818.

[12] R.L. Wallace et al., *String-Ribbon – A crystal growth method to make high efficiency, 100 μm Silicon Solar Cells*, Fourteenth European Photovoltaic Solar Energy Conference, H.S. Stephens & Associates, U.K., 1997.

[13] T.F. Ciszek, *The growth of silicon ribbons for photovoltaics by edge-suported pulling (ESP)*, Silicon Processing for Photovoltaics I, Ed. by C.P. Khattak & K.V. Ravi, Elsevier Science Publishers, 1985.

[14] J.C. Henriques, *Desenvolvimento de Técnicas de Recristalização de Fitas de Silício para Aplicação Fotovoltaica*, Tese de Doutoramento, Faculdade de Ciências da Universidade de Lisboa, 2002.

[15] OSRAM, *Lighting Program Photo Optics ´92/93*.

[16] Wacom Electric Co., *Discharge Lamps and Optical Equipment*, 2000.

[17] V.M. Andreev et al., *Concentrator tandem solar cells based on A^3B^5 Compounds*, Thirteenth European Photovoltaic Solar Energy Conference, H.S. Stephens & Associates, U.K., 1995, p. 329.

[18] A. Goetzberger e T. Goldbach, *Two stage stationary concentrator: numerical simulation of prototype concentrators*, Ninth E.C. Photovoltaic Solar Energy Conference, Kluwer Academic Publishers, The Netherlands, 1989, p. 638.

[19] R.J. Van Overstraeten e R.P. Mertens, *Physics, Technology and Use of Photovoltaics*, Adam Hilger Ltd, UK, 1986.

[20] M.R. Starr e W. Palz, *Photovoltaic Power for Europe*, D. Reidel Publishing Company, Holland, 1983.

[21] L. Broman et al., *Use of nonimaging concentrators for moderate concentration of sunlight onto photovoltaic cells*, Ninth E.C. Photovoltaic Solar Energy Conference, Kluwer Academic Publishers, The Netherlands, 1989, p. 234.

[22] P.W. Mertens, *Zone melting recrystallization of silicon films on amorphous substrates for silicon-on-insulator applications*, Katholieke Universiteit Leuven, Fakulteit Toegepaste Wetenschappen, Departement Elektrotechnik, IMEC, Belgica, 1991.

[23] J.M.A. Serra, *Estudo de um Processo de Preparação de Fitas de Silício para Aplicação Fotovoltaica*, Tese de Doutoramento, Faculdade de Ciências da Universidade de Lisboa, 1995.

[24] Y Okada, *Diamond cubic Si: Structure, lattice parameter and density*, Properties of Crystalline Silicon, Edited by Robert Hull, INSPEC, The Institution of Electrical Engineers, London, 1999, p. 95.

[25] T. Ikeda, M. Maeda, *Electron beam remelting of silicon for solar cells*, Twelfth European Photovoltaic Solar Energy Conference, H.S. Stephens & Associates, U.K., 1994, p. 978.

[26] T. Ikeda e M. Maeda, *Removal of boron in metallurgical-grade silicon by rotating plasma arc*, Thirteenth European Photovoltaic Solar Energy Conference, H.S. Stephens & Associates, U.K., 1995, p. 454.

[27] P.-J. Ribeyron et al., *Designing the new electromagnetic puller for multicrystalline silicon: application of specific models*, Second World Conference on Photovoltaic Solar Energy Conversion, Report EUR 18656 EN, Office for Official Publications of the European Communities, Luxembourg, 1998, p. 1878.

3. Características Eléctricas e Distribuição de Temperatura

As zonas fundidas eléctricas põem problemas de controlo importantes, sobretudo quando este é realizado em tensão como no presente caso, devido à característica resistência dinâmica negativa do silício. As diversas soluções encontradas para este problema são expostas neste capítulo, juntamente com uma análise dos circuitos empregues e das potências dissipadas na placa de silício e no sistema globalmente. O efeito das dimensões das placas nas funções eléctricas (corrente, tensão resistência e potência) para várias condições de operação (potências ópticas) é também estudado. Mostra-se a função de variação da largura da zona com a corrente aplicada e estima-se a potência dissipada nela. A característica V(I) é apresentada para diversas configurações do sistema, pondo em evidência um curioso fenómeno de histerese que nela foi observado. Finalmente expõem-se os perfis de temperatura na placa nas várias configurações e mostram-se os transientes de temperatura típicos do sistema.

3.1 Potência na Placa e no Sistema

Considere-se novamente o sistema hipotético, referido no início do capítulo 2, constituído por um certo volume de material de forma arbitrária no qual foram colocados 2 eléctrodos e através destes injectada corrente

eléctrica. Observe-se agora o comportamento deste sistema em condições transientes. Se no instante t_0 for aplicada uma diferença de potencial entre os eléctrodos, o material atinge as distribuições de equilíbrio para a densidade de corrente e temperatura ao fim de um período de relaxação térmica Δt, no decorrer do qual a corrente varia. No instante $t_0+\Delta t$, no caso de um metal, a corrente seria inferior à inicial uma vez que a condutividade eléctrica diminui com a temperatura, e no caso de um semicondutor seria superior à inicial uma vez que a condutividade aumenta com a temperatura. Assim, no transiente, verifica-se que $dT/dJ < 0$ para o metal e $dT/dJ > 0$ para o semicondutor. Ou seja no caso do metal o sistema exibe retroacção negativa o que o torna particularmente estável e fácil de controlar. No caso do semicondutor a retroacção positiva intrínseca faz com que, a partir de cerca de 700 K (v. fig. 2.1) a evolução do sistema para o equilibro, no aquecimento ou arrefecimento, seja abrupta. Se existir disponibilidade de potência na fonte de alimentação, são possíveis no aquecimento transientes de temperatura da ordem de 1400 Ks^{-1}. Esta situação obriga a que, acima do valor crítico – designado neste trabalho por *tensão de ignição* V_{ign} – o sistema de controlo reduza suavemente a tensão aplicada (cf. fig. 3.23) por forma a evitar variações súbitas na temperatura, implementado assim condições de equilíbrio metastável. Note-se que nesta fase o sistema apresenta uma resistência dinâmica (ou diferencial) negativa, $R_d = dV/dI < 0$ (cf. fig. 3.24).

Do ponto de vista de implementação prática, convém referir que os tempos de resposta característicos do sistema podem ser grandemente aumentados introduzindo uma carga óhmica em série com o material onde se pretende realizar a fusão. As resistências são externas ao forno e escolhidas em função de parâmetros de configuração interna, como as dimensões das placas de silício e as resistências de contacto, por forma a garantir estabilidade na ignição (alta tensão) sem penalizar a corrente no regime de cristalização (alta corrente). Isto facilita o controlo, sobretudo se este for efectuado manualmente, como foi o presente caso, embora à custa de uma perda importante de energia.

Outra abordagem para o problema do controlo consiste no pré-aquecimento o material. Nestas condições a condutividade à partida é elevada pelo que aquele apresenta um comportamento tanto mais semelhante ao de um metal quanto mais elevada for a temperatura inicial. A resistência dinâmica inicial pode mesmo tornar-se positiva nestas condições (v. fig. 3.23) pelo que pode ser desnecessária uma tensão de ignição elevada. No entanto, para correntes elevadas (com zona fundida) e independentemente do pré-aquecimento, a resistência dinâmica volta a ser ligeiramente negativa, pelo que persiste a tendência para elevação da corrente por si só, para uma dada diferença de potencial aplicada. Esta abordagem tem, todavia, a vantagem de atenuar os gradientes de

temperatura no material mas, mais uma vez, à custa de menor eficiência energética.

Uma alternativa híbrida consiste em utilizar as lâmpadas internas do forno como resistências limitadoras de corrente. Esta solução não dispensa o sistema de ignição, mas é particularmente estável em condições de operação, uma vez que o aumento da resistência das lâmpadas com a corrente contraria o decréscimo de resistência da placa de silício. Além disso, como se mostra adiante, é mais eficiente do ponto de vista energético do que a solução de aquecimento independente, embora à custa da perda deste grau de liberdade no controlo. Por esta razão neste trabalho foram utilizadas principalmente as configurações simples ou com pré-aquecimento independente. Neste contexto refira-se que o controlo em corrente, com uma fonte comutada programável seria muito mais eficiente, com rendimentos nominais de 75-95%, facilitaria grandemente o trabalho e tornaria os resultados mais reprodutíveis.

O circuito de alimentação utilizado na configuração simples, isto é sem pré-aquecimento, está esquematizado na figura 3.1. Consiste nos autotransformadores variáveis (Variacs) de controlo V_1 e V_2 de potência nominal 3,75 kVA (250 V \ 15 A), no transformador de potência T de 2,5 kVA nominal (tensão máxima de saída 50 V) e nas resistências limitadoras de corrente R_1 e R_2. O circuito principal é equivalente a uma resistência variável em série com a placa de silício s e o circuito de ignição a uma fonte de tensão variável montada em serie no circuito principal. O circuito completo pode descrever-se por

$$I_a\left[R_1\left(\frac{f_T}{f_1}\right)^2 + R_2\right] = V_T + V_0 f_2 - V_a \qquad (3.1)$$

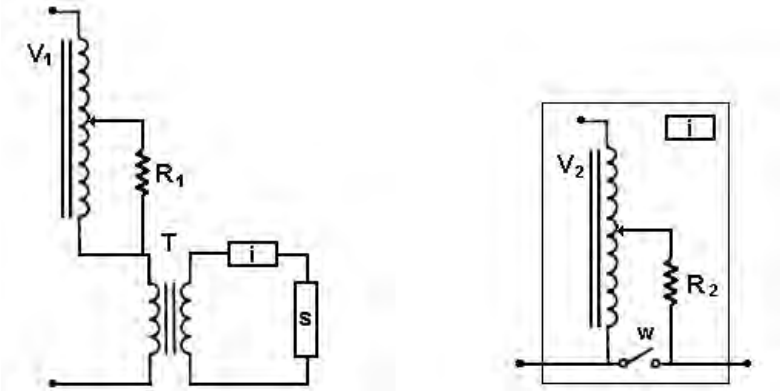


Figura 3.1 Circuito com sistema de ignição (i) para geração de zonas eléctricas.

com I_a e V_a respectivamente a corrente e tensão na amostra s, f_T = 0,227 (valor experimental médio: 0,247) a razão do número de espiras do primário pelo secundário do transformador T, f_1 e f_2 as variáveis de controlo dos Variacs ($0 < (f_1,f_2) < 1{,}136 = 250/220$), V_T = 50 V e V_0 = 220 V, $R_1 \cong 14{,}4\ \Omega$ e $R_2 \cong 107\ \Omega$. As resistências variam muito pouco com a temperatura todavia, se R_1 for constituída pelas lâmpadas internas a variação é grande e foi ajustada linearmente à função $R_1 = 3 + 0{,}7I_a$. O procedimento para realização de zona fundida consiste em subir a tensão em V_2 até a tensão de ignição, com V_1 a uns 25% (dependendo das resistências do circuito) e o interruptor w aberto. Seguidamente igualizar a tensão de V_2 com a medida aos terminais de R_2 e só então fechar o circuito em w (pelo que na equação 3.1 fica $V_0 = R_2 = 0$) passando a controlar o sistema a partir de V_1.

Do ponto de vista operacional, baixar a tensão no secundário V_T, e portanto também f_T torna difícil a ignição, devido à baixa tensão de saída, e é equivalente a baixar a resistência R_1 no primário, ou seja resulta num acréscimo da instabilidade (reciprocamente, aumentar V_T ou R_1 aumenta a estabilidade), todavia isto tem a vantagem de reduzir substancialmente as perdas em R_1, visto que a potência dissipada nesta é $R_1(f_T I_a)^2$.

O circuito sem sistema de ignição e com controlo independente das lâmpadas está esquematizado na figura 3.2 e é basicamente equivalente a uma fonte de tensão variável com uma resistência em série com a placa de silício s, podendo descrever-se por

$$I_a R_1 f_T^2 = V_T f_1 - V_a \qquad (3.2)$$

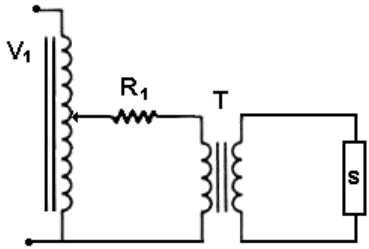


Figura 3.2 Circuito sem sistema de ignição para geração de zonas eléctricas.

A potência eléctrica, ou seja aquela que é dissipada directamente na placa via eléctrodos internos depende da potência óptica, ou seja aquela que é dissipada pelas lâmpadas. O somatório de ambas dá a potência total dissipada no interior do forno. A primeira pode aproximar-se (v. fig. 3.3) por um ajuste linear

$$P = P_{0i} + k_i I \qquad (3.3)$$

com 2 troços claramente diferentes antes (i = 1) e depois (i = 2) da fusão. P_{0i} deve-se ao transiente inicial não linear (ignição) e, juntamente com k_i, é dado pela tabela 3.1. Pode observar-se um degrau característico na potência aquando do fecho da zona fundida, devido à alteração da distribuição de temperatura da placa e, por conseguinte, da sua resistência. As curvas foram obtidas a partir das características V(I) apresentadas na secção 3.4.

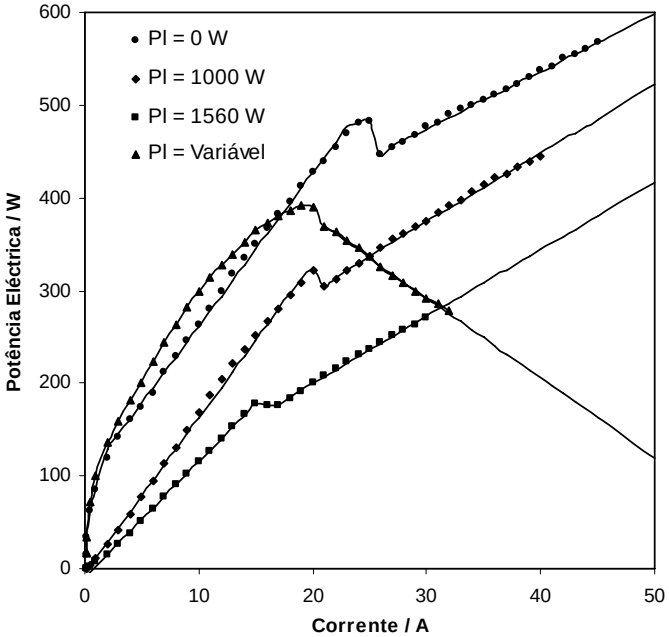


Figura 3.3 Variação da potência dissipada com a corrente eléctrica para diversas potências ópticas numa placa de silício com 100 × 30 × 0,35 mm^3 (distância entre eléctrodos: 30 mm).

P_l / W	0	1000	1560	Variável
P_{01} / W	95	-6	-10	-
P_{02} / W	288	152	56	550
k_1 / V	16,6	16,6	12,5	-
k_2 / V	6,2	7,4	7,2	-8,6

Tabela 3.1 Parâmetros para os ajustes lineares da potência eléctrica dissipada na placa.

O ajuste para P_l = Variável refere-se à configuração com lâmpadas no primário. Pode observar-se que a curva P_l = 0 e P_l = Variável vão a par até próximo da corrente de fecho da zona na segunda e, acima deste ponto, a curva Variável decresce rapidamente devido ao acréscimo da potência óptica, que reduz muito a resistência da placa. Multiplicando as equações (3.1) e (3.2) por I_a ou V_a e resolvendo usando (3.3), podem obter-se funções

explicitas para $I_a(f_1)$ e $V_a(f_1)$ tendo como parâmetro a potência das lâmpadas.

A potência total dissipada no sistema é o somatório das potências na placa de silício P_p, nas lâmpadas P_l e nas resistências externas P_r (desprezando perdas nos transformadores e cabos)

$$P = P_p + P_l + P_r \tag{3.4}$$

e está representada no gráfico 3.4. Esta pode ajustar-se, tal como esperado, a uma curva quadrática da forma

$$P = P_l + k_p I + k_r I^2 \tag{3.5}$$

De acordo com os valores experimentais a constante k_p é dada pela tabela 3.2 e $k_r = 0{,}7\ \Omega \approx R_1 f_T^2$. Deve acrescentar-se aos valores acima a potência necessária à realização do lago de silício, ou seja a potência de trabalho na lâmpada de arco, que é próxima da sua potência máxima nominal de 2 kW. Se for incluída também a potência dissipada no controlo desta lâmpada o valor sobe para cerca de 5,9 kW (v. sec. 2.3.2).

As correntes de trabalho típicas, isto é, aquelas para as quais se observa continuidade e estabilidade da zona desde o bordo do lago até ao bordo da placa vertical d_{lp}, variam linearmente com aquela distância (v. tab. 3.3) e com as dimensões das placas utilizadas (v. tab. 3.4).

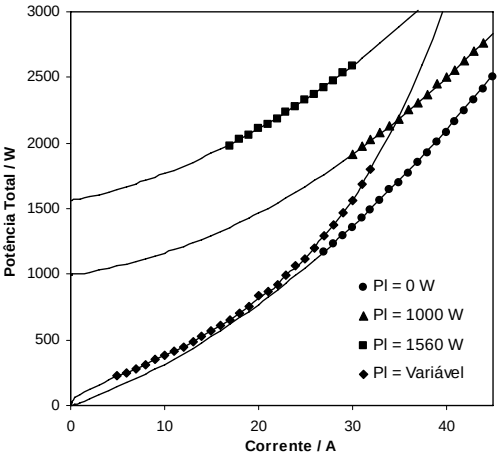


Figura 3.4 Potência total dissipada no sistema.

P_l / W	0	375	1000	1560
k_p / V	24,5	18,0	9,4	13,3

Tabela 3.2 Parâmetros para os ajustes lineares da potência total dissipada no sistema.

Distância / mm	Corrente / A
1	25
15	30
48	42

Tabela 3.3 Correntes de trabalho em função da distância do lago à placa vertical com P_l = 1000 W.

Espessura / μm	P_l = 1000 W	P_l = 1560 W
300	20 A	14 A
400	25 A	16 A
600	35 A	20 A

Tabela 3.4 Correntes de trabalho em função da espessura da placa vertical com d_{lp} = 1 mm.

Estes são valores médios para as correntes de trabalho, as correntes de fecho da zona na placa vertical são em geral 20% inferiores às indicadas nas tabelas. Pequenas variações nas condições de montagem das placas, focagem das lâmpadas (incluindo da lâmpada de arco) e estado de limpeza dos espelhos, assim como a falta de uniformidade na espessura das placas, originam alguma incerteza sobre as condições exactas de funcionamento em cada experiência. Por exemplo, foram experimentadas do mesmo lote de placas, espessuras compreendidas entre 250 e 650 μm.

3.2 Largura e Espessura das Placas

O efeito da largura e espessura das placas nas funções eléctricas corrente, tensão, resistência e potência do sistema, pode observar-se nos gráficos 3.5-3.12. A variação destas com a potência óptica é evidenciada nos gráficos 3.13-3.20. Em ambos os casos os resultados devem considerar-se indicativos de *condições de fecho* típicas de zonas eléctricas. Os valores medidos referem-se a grandezas externas, e não aquelas que ocorrem nos extremos das placas, junto aos contactos dos eléctrodos. Nos gráficos entenda-se por largura a distância entre contactos eléctricos nos bordos da placa, o comprimento da zona pode ser ligeiramente superior a esta distância devido à sua possível curvatura. A análise para a largura foi realizada em placas com espessura média de 336 μm e larguras de 10-50 mm, e a análise para a espessura em placas com largura média de 30 mm e espessuras de 270-640 μm, ambas em configuração de montagem idêntica à do início das recristalizações eléctricas.

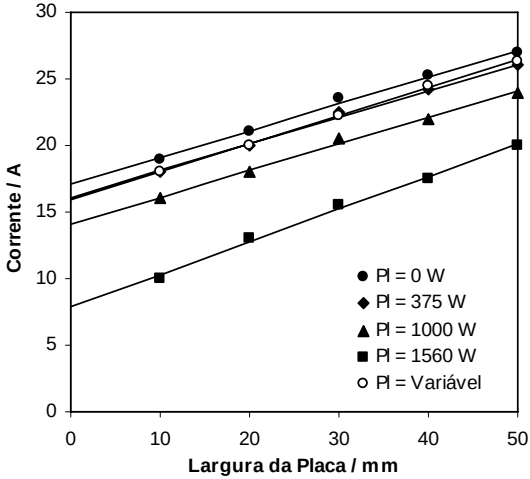


Figura 3.5 Variação da corrente com a largura da placa para diversas potências ópticas.

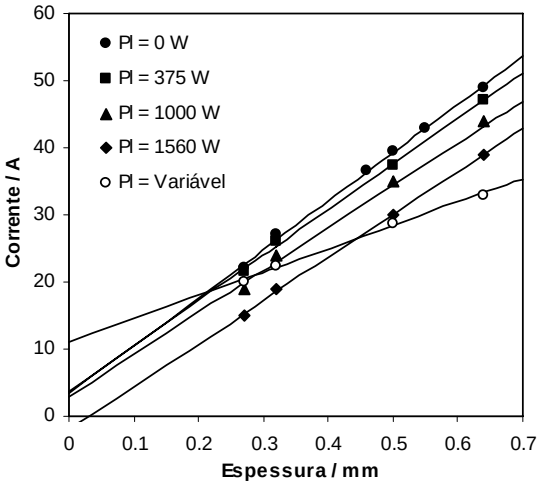


Figura 3.6 Variação da corrente com a espessura da placa para diversas potências ópticas.

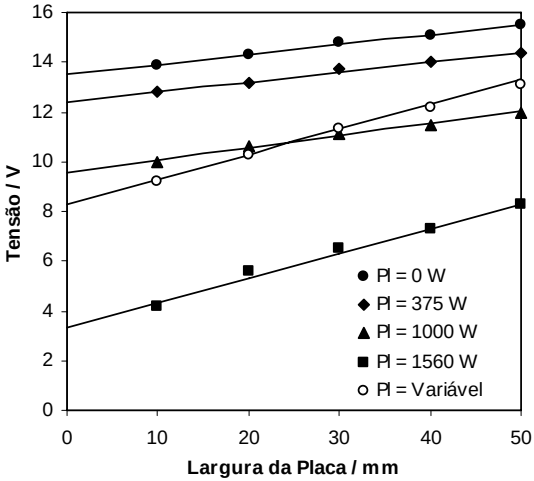


Figura 3.7 Variação da tensão com a largura da placa para diversas potências ópticas.

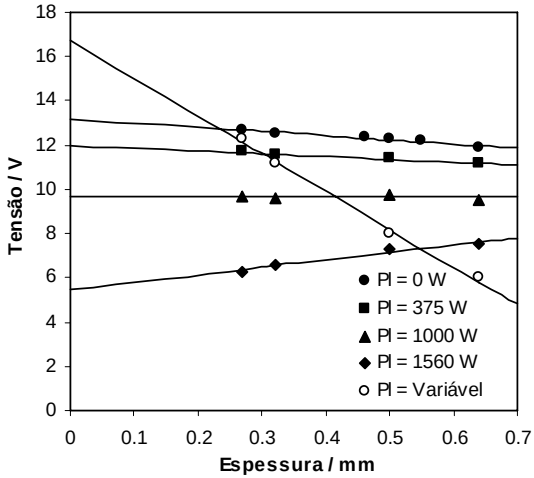


Figura 3.8 Variação da tensão com a espessura da placa para diversas potências ópticas.

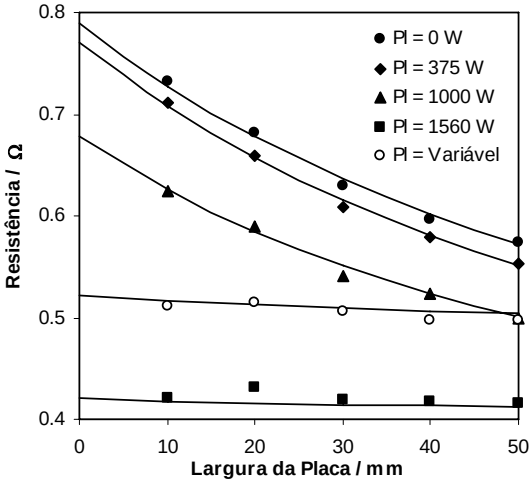


Figura 3.9 Variação da resistência com a largura da placa para diversas potências ópticas.

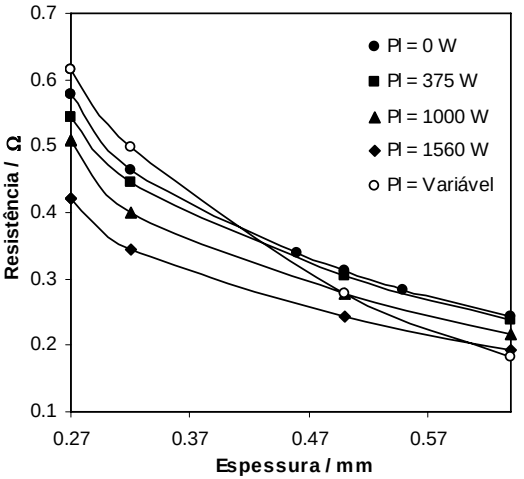


Figura 3.10 Variação da resistência com a espessura da placa para diversas potências ópticas.

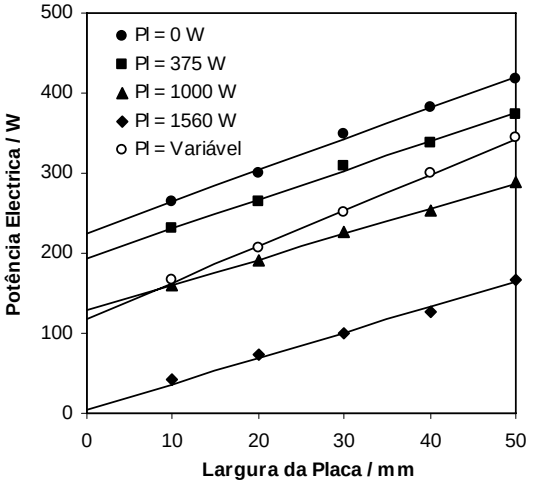


Figura 3.11 Variação da potência eléctrica com a largura da placa para diversas potências ópticas.

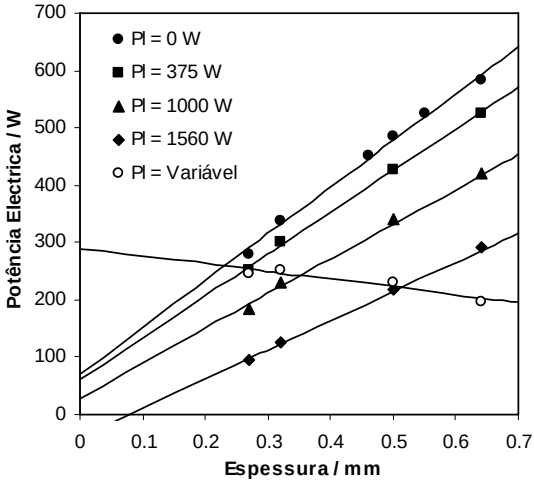


Figura 3.12 Variação da potência eléctrica com a espessura da placa para diversas potências ópticas.

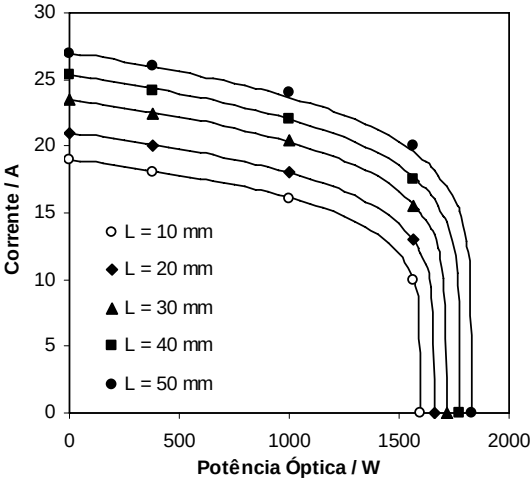


Figura 3.13 Variação da corrente com a potência óptica para diversas larguras da placa.

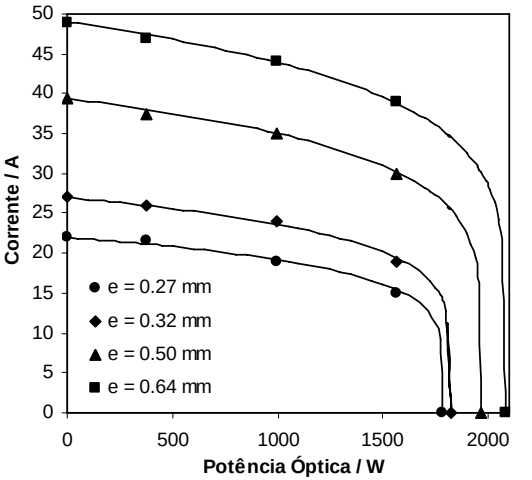


Figura 3.14 Variação da corrente com a potência óptica para diversas espessuras da placa.

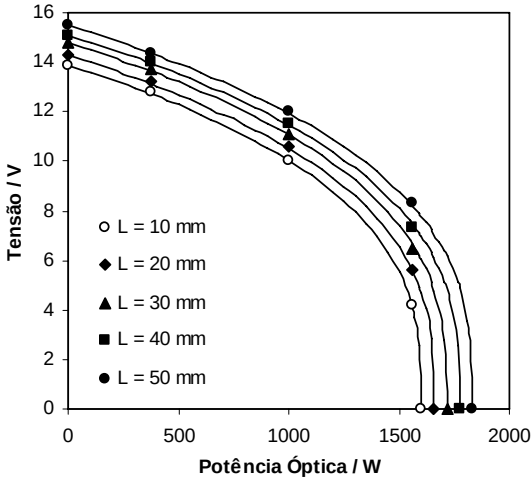


Figura 3.15 Variação da tensão com a potência óptica para diversas larguras da placa.

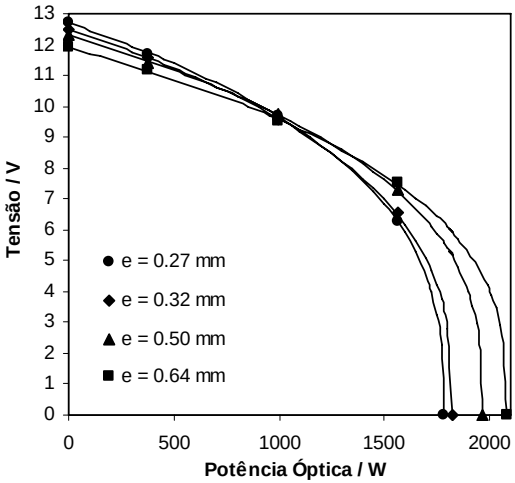


Figura 3.16 Variação da tensão com a potência óptica para diversas espessuras da placa.

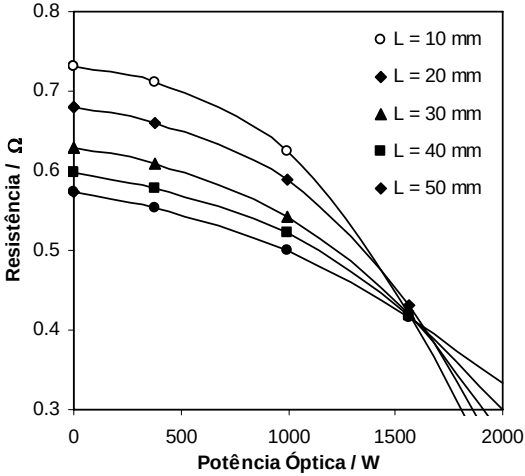


Figura 3.17 Variação da resistência com a potência óptica para diversas larguras da placa.

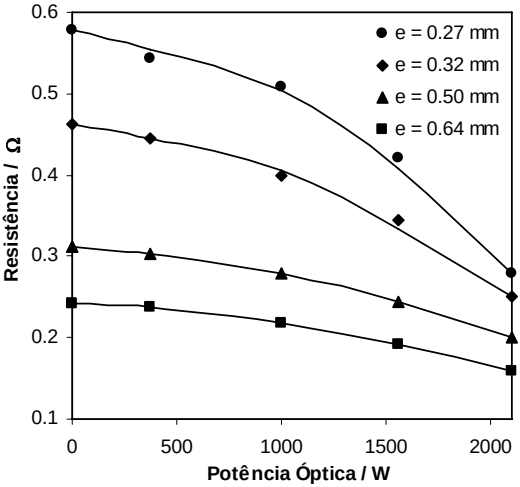


Figura 3.18 Variação da resistência com a potência óptica para diversas espessuras da placa.

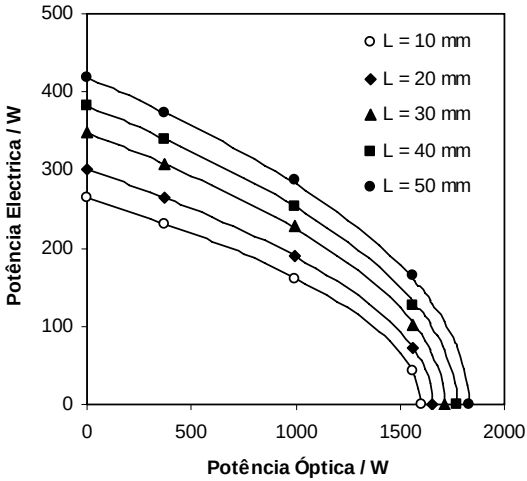


Figura 3.19 Variação da potência eléctrica com a potência óptica para diversas larguras da placa.

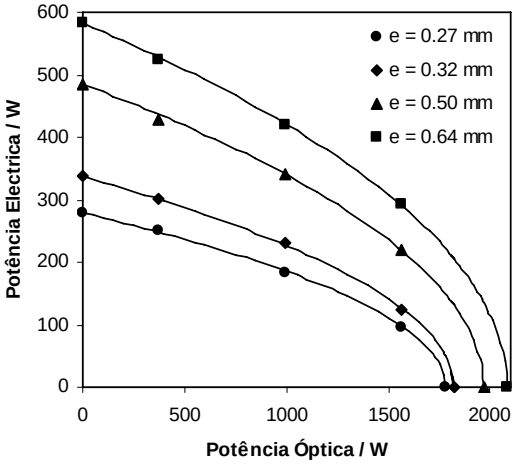


Figura 3.20 Variação da potência eléctrica com a potência óptica para diversas espessuras da placa.

Diferentes geometrias originam, naturalmente, variações nos valores medidos. Por exemplo, o comprimento e secção dos eléctrodos utilizados é determinante. Neste caso foram usados eléctrodos de silício *frios*, isto é sem zona, com 5 mm de espessura. Estimam-se em cerca de 5 W os erros nas medidas de V(I) devidos a dificuldades de estabilização, largura de zona variável e histerese das características (v. sec. 3.4), em particular nos regimes de baixa potência óptica. Também existe alguma incerteza a respeito do preciso instante do fecho da zona, sobretudo nos regimes de alta potência óptica. Erros maiores, até 15 W, ocorrem para a potência óptica devido a variações da tensão da rede durante as medidas.

De assinalar o comportamento curioso da configuração com P_I = Variável nos gráficos 3.8 e 3.12, dos quais se depreende que a potência eléctrica reduz-se com a espessura devido à forte queda de tensão na placa, e no gráfico 3.11 que mostra que a potência eléctrica varia mais rapidamente com a largura do que em qualquer das outras configurações. Isto deve-se possivelmente ao acréscimo de potência óptica com a espessura da placa, que resulta do acoplamento dos circuitos de alimentação eléctrica e óptica, e ao efeito de dispersão da corrente em placas uniformemente aquecidas.

Também os gráficos 3.9 e 3.17 são interessantes por mostrarem que, a baixas potências ópticas e contrariamente ao que seria esperado, as placas mais largas apresentam menor resistência do que as estreitas e esta é uma função fracamente não-linear da largura. Aparentemente esta situação inverte-se para potências ópticas mais elevadas. Similarmente o gráfico 3.16 mostra que, para baixas potências ópticas, as placas mais espessas apresentam menor tensão de fecho do que as finas mas, mais uma vez, esta situação inverte-se para potências ópticas elevadas. Estes resultados são atribuíveis às diferentes distribuições de temperatura nas placas e, em particular, ao supracitado efeito de dispersão da corrente que retarda a sua concentração para formação da zona fundida.

Como pode constatar-se as funções eléctricas $F_E(L,e)$ de corrente, tensão e potência variam de forma aproximadamente linear com a largura (L) e espessura (e) das placas. Os coeficientes dos respectivos ajustes, para diversas potências ópticas, são dados pelas tabelas 3.5 e 3.6. As funções corrente, tensão e potência eléctricas (F_E) têm uma dependência fortemente não-linear na potência óptica (P_O) que pode ajustar-se bem pela relação

$$\left(\frac{F_E}{F_{Eo}}\right)^n + \frac{P_O}{P_{Oo}} = 1 \qquad (3.6)$$

em que $F_{Eo}(L,e)$ é a função eléctrica para $P_O = 0$ e $P_{Oo}(L,e)$ a potência óptica para $F_E = 0$, o expoente n é 6 para corrente, 3 para a tensão e 2 para a potência. P_{Oo} apresenta também uma variação aproximadamente linear com

a largura e espessura das placas [1], com os coeficientes dados pela tabela 3.7.

$F_E(L) = F_{0L} + k_{FL}L$	P_I = 0 W	P_I = 375 W	P_I = 1000 W	P_I = 1560 W	P_I = Variável
I_{0L} / A	17,1	16,1	14,1	7,9	15,9
k_{IL} / Amm^{-1}	0,20	0,20	0,20	0,25	0,21
V_{0L} / V	13,5	12,4	9,6	3,3	8,3
k_{VL} / Vmm^{-1}	0,04	0,04	0,05	0,10	0,10
P_{0L} / W	225,4	194,3	128,4	61,4	118,0
k_{PL} / Wmm^{-1}	3,9	3,6	3,2	2,3	4,5

Tabela 3.5 Parâmetros para os ajustes lineares das funções eléctricas F_E em relação à largura das placas.

$F_E(e) = F_{0e} + k_{Fe}e$	P_I = 0 W	P_I = 375 W	P_I = 1000 W	P_I = 1560 W	P_I = Variável
I_{0e} / A	3,3	3,7	2,9	-1,9	11,1
k_{Ie} / Amm^{-1}	71,9	67,7	63,0	64,0	34,7
V_{0e} / V	13,2	12,0	9,7	5,5	16,7
k_{Ve} / Vmm^{-1}	-1,90	-1,30	-0,03	3,26	-17,00
P_{0e} / W	69,4	61,0	28,9	-40,2	290,0
k_{Pe} / Wmm^{-1}	819,5	730,0	607,0	507,2	-134,8

Tabela 3.6 Parâmetros para os ajustes lineares das funções eléctricas F_E em relação à espessura das placas.

$P_O(L;e) = P_0 + k_O(L;e)$	L	e
P_0 / W	1441	1560
k_O / Wmm^{-1}	9,33	814

Tabela 3.7 Parâmetros para os ajustes lineares da potência óptica em função da largura e espessura.

Relativamente à resistência, esta é como se viu, uma função não-linear da largura e da espessura das placas, mas pode obter-se aproximadamente a partir dos ajustes das tabelas 3.5 e 3.6 e da relação (3.6). Deve reparar-se que nesta análise L = 0 corresponde a uma situação de curto circuito, e e = 0 a uma situação de circuito aberto pelo que é natural que no primeiro caso as perdas sejam muito maiores e as resistências obtidas muito menores. A resistência de transmissão e contactos do circuito, no instante do fecho da zona e na configuração de medida, pode estimar-se das referidas tabelas como 0,42-0,79 Ω, diminuindo com a potência óptica. No entanto estes valores são susceptíveis de variar com a corrente do sistema, uma vez que dependem da temperatura dos eléctrodos de silício. Por outro lado as resistências de contacto variam muito com as condições de montagem de cada experiência particular (pressão dos eléctrodos, estado das superfícies etc.).

Da tabela 3.5 pode notar-se que, para uma placa de 30 mm de largura apenas 1/3 a 1/2 da potência eléctrica é dissipada na placa, a restante perde-

se nos eléctrodos. Esta perda reduz-se naturalmente à medida que a potência óptica aumenta, todavia as perdas ópticas são ainda maiores, como pode inferir-se da tabela 3.7. Para uma zona exclusivamente óptica numa placa da mesma largura apenas 16% da potência é efectivamente utilizada. Nos ajustes de P_{Oo} verifica-se que as perdas internas P_0 diferem nas duas medidas em cerca de 8%, o que pode dever-se ao estado de limpeza do espelhos.

Considerando agora as condições da zona fundida, para uma placa com L = 30 mm, e = 350 μm e uma largura da zona t = e, a corrente correspondente será 32 A (v. sec. 3.3). A resistência do fundido é $R_z = L/(\sigma eft)$, com $f = \rho_s \backslash \rho_l \cong 0{,}9$ um factor de correcção igual à razão das densidades do sólido pelo líquido, ou seja $R_z = 0{,}22\ \Omega$. Para um campo típico de 0,1 Vmm^{-1} a tensão na zona será 3 V e a corrente 13,6 A. A densidade de corrente será $J_z = \sigma E$, ou seja 125 Amm^{-2}, a potência dissipada por unidade de volume de fundido $P_{zv} = \sigma E^2$, ou seja 12,5 Wmm^{-3} e a potência por unidade de comprimento $P_{zl} = eftP_{zv}$ vem 1,38 Wmm^{-1}. Ou seja apenas 43% da potência na placa está a ser dissipada na zona.

3.3 Dimensões da Zona Fundida

A determinação da largura da zona em função da corrente aplicada foi realizada em placas com 350 μm de espessura e 30 mm de largura, tendo as medidas sido efectuadas, na maior parte dos casos, em tempo real num monitor de vídeo através de um sistema de ampliação (9X). Foi também efectuado um registo de vídeo para análise posterior. Os gráficos 3.21 e 3.22 mostram os resultados obtidos, indicando que existe, em primeira aproximação, uma relação linear entre a largura da zona t e a corrente na placa (não apenas na zona) I

$$I = I_0 + k_t t \qquad (3.7)$$

com as constantes I_0 e k_t dadas pela tabela 3.8 em função da potência das lâmpadas e da posição da medida, C indica centro e B indica bordo da placa. Note-se que a relação entre a largura da zona e a corrente na placa não é unívoca. A mesma largura de zona pode corresponder a correntes diferentes, devido a diferentes níveis de potência óptica e, reciprocamente, a mesma corrente origina diferentes larguras, devido ao gradiente de temperatura entre o centro e o bordo. Pode observar-se que tanto I_0 como k_t diminuem com a potência das lâmpadas, e aumentam com a espessura das placas. Para k_t parece haver uma relação linear com P_l da forma $k_t = 26{,}84 - 0{,}01P_l$.

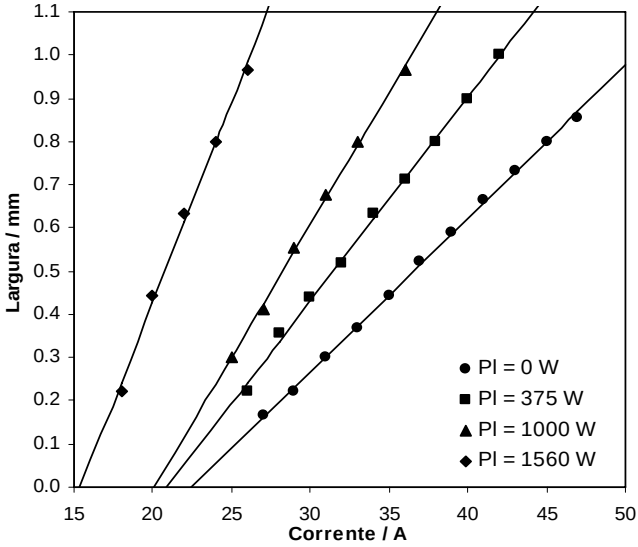


Figura 3.21 Largura da zona ao centro em função da corrente na placa.

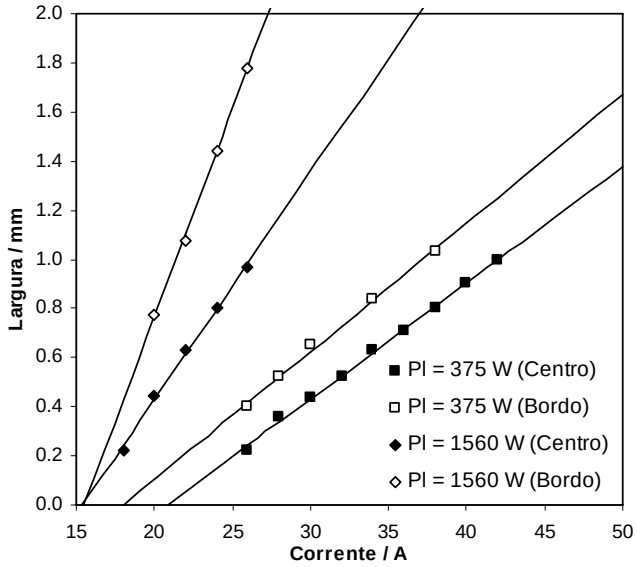


Figura 3.22 Comparação entre a largura da zona ao centro e no bordo em função da corrente na placa.

Posição	P_t / W	I_0 / A	k_t / Amm^{-1}
C	**0**	22,48	28,18
C	**375**	20,90	21,14
B	**375**	18,02	19,15
C	**1000**	20,12	16,24
B	**1000**	14,71	14,44
C	**1560**	15,38	10,80
B	**1560**	15,47	5,93

Tabela 3.8 Parâmetros para os ajustes lineares da largura da zona em função da corrente.

O gráfico para P_l = 0 W é o que mostra mais claramente a dependência linear, e é também o mais fiável, já que nestas condições há menos dispersão de corrente pela parte sólida da placa e a posição da zona é mais estável no decorrer das medidas. Além disso existe um bom contraste entre o sólido e líquido no bordo, o que não sucede para potências ópticas elevadas. A baixas potências ópticas a diferença entre a largura da zona no centro e no bordo é ligeira, mas para P_l = 1560W a zona surge no centro da placa e nos bordos quase ao mesmo tempo, uma vez que a concentração eléctrica nos bordos é compensada pela concentração óptica no centro, razão pela qual os ajustes para o bordo e o centro têm o mesmo I_0. As experiências com P_l = 1000 W e P_l = 1560 W terminaram com ruptura da zona, paras larguras de 1,47 mm a 36 A e 1,78 mm a 26 A respectivamente.

3.4 Características Eléctricas

As características V(I) e R(I) dos gráficos 3.23 e 3.24 referem-se à curva de aquecimento de uma placa com 100 × 30 × 0,35 mm^3 montada em configuração idêntica à do início das recristalizações eléctricas. Todas as características foram realizadas na mesma placa, sem alteração da posição dos eléctrodos, e tão próximas do equilíbrio térmico quanto praticamente possível. Os valores medidos são externos e não os que se obteriam aos terminais da placa, pelo que incluem o efeito das resistências dos condutores e dos contactos, assim como dos próprios eléctrodos de silício utilizados. A potência das lâmpadas internas P_l é tomada como parâmetro: P_l = 0 W corresponde a uma experiência sem componente óptica; P_l = 375 W corresponde aproximadamente à potência óptica mínima necessária à ignição (sem o circuito auxiliar i da fig. 3.1); P_l = 1560 W corresponde aproximadamente à potência máxima antes do início da fusão por via exclusivamente óptica; P_l = Variável corresponde à configuração com as lâmpadas acopladas ao circuito da placa (conforme explicado na secção 3.1). As curvas obtidas diferem das de arrefecimento apenas na região de transição de fase, por razões explicadas adiante. Pode observar-se o salto

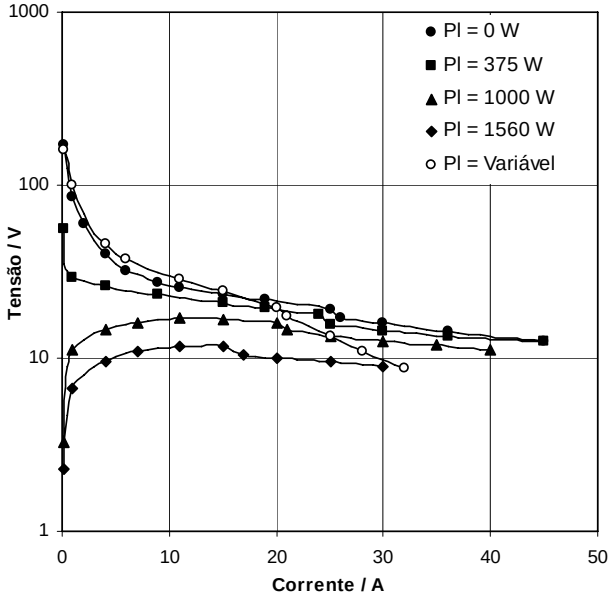


Figura 3.23 Característica tensão-corrente para diversas potências ópticas.

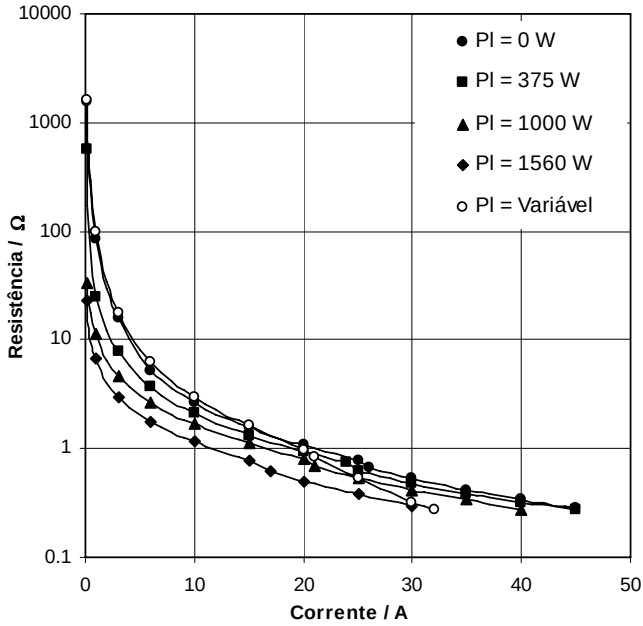


Figura 3.24 Característica resistência-corrente para diversas potências ópticas.

característico na formação da zona fundida, embora menos explicitamente do que no gráfico 3.3 para a potência, que indica o ponto de fecho efectivo da zona. Este obtém-se por esta via com maior rigor do que pela observação directa, devido a falta de contraste, sobretudo com a potência das lâmpadas elevada, e à possibilidade de fecho superficial na parte posterior ou interno na placa e, por conseguinte, não visível.

A tabela 3.9 mostra valores experimentais típicos de um conjunto de parâmetros característicos, para potências seleccionadas das lâmpadas. Na tabela V_{max}, nos casos de P_l = 0 W, 375 W e Variável, corresponde à tensão de ignição. A resistência para a corrente de fecho da zona é, em todos os casos, aproximadamente 0,8 Ω e sofre uma queda de 0,1 Ω no fecho.

P_l / W	**0**	**375**	**1000**	**1560**	**Variável**
I_i / A	15	17	14	11	18
I_f / A	25	24	20	15	20
V_{max} / V	170	56	17	12	170
$I(V_{max})$ / A	0,2	0,2	13	14	0,2
R_{max} / Ω	1600	560	33	23	1600
ΔV_f / V	-2,1	-2,1	-1,6	-1,4	-1,9
ΔP_f / W	-35	-35	-18	-1	-20

Tabela 3.9 Parâmetros seleccionados das características. I_i e I_f são respectivamente as correntes de início e de fecho da zona, V_{max} a tensão máxima, $I(V_{max})$ é a corrente correspondente àquela tensão, R_{max} a resistência inicial, ΔP_f e ΔV_f são respectivamente as quedas de potência e de tensão no fecho da zona.

O aspecto mais curioso das características é a manifestação de fenómenos de histerese (v. fig. 3.25) sempre que hajam transientes rápidos de temperatura e, mesmo próximo do equilíbrio, aquando da formação da zona fundida. Isto deve-se provavelmente a que, próximo do ponto de fusão, o sólido necessita de um ligeiro grau de sobreaquecimento para fundir, e o líquido de um grau de sobrearrefecimento para solidificar, no primeiro caso deve absorver a energia correspondente à entalpia de fusão e no segundo de liberta-la. Os tempos característicos para estes fenómenos são variáveis (embora curtos, < 1 s nas condições experimentais), conforme a potência transferida para a placa, pelo que a área subtendida pelo ciclo de histerese é também variável. Esta explicação parece corroborada pelo facto de que a temperaturas médias elevadas (aqui representadas pelo ciclo com P_l = 1560 W) a curva de aquecimento ser constituída pelo troço inferior do ciclo e a de arrefecimento pelo superior, ao contrário do que sucede para temperaturas médias inferiores. Além disso, a potências ópticas elevadas o salto de potência e o efeito de histerese são substancialmente atenuados, por exemplo, a área do ciclo varia de 3,5-4 W com P_l = 0 W para cerca de 0,5 W com P_l = 1560 W.

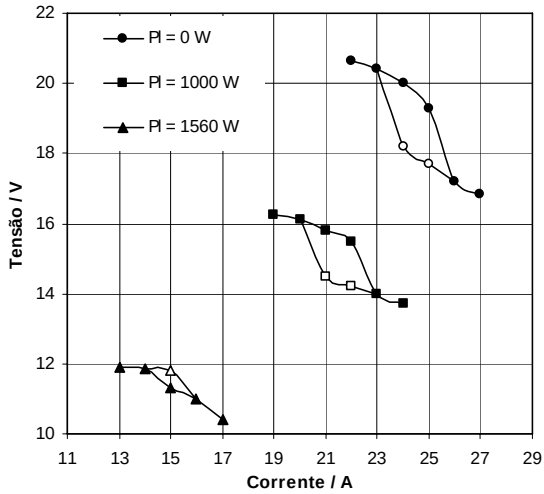


Figura 3.25 Histerese na característica tensão-corrente para diversas potências ópticas. Os pontos marcados a cheio representam o troço de aquecimento e os vazios o troço de arrefecimento.

Estes resultados devem todavia ser interpretados com algum cuidado uma vez que as diferenças entre os valores dos 2 troços das curvas de histerese são muito pequenos, pelo que caem praticamente dentro da margem de erro experimental. É que próximo da transição de fase (fecho da zona), tal como na parte inicial das características, a assunção de que o sistema está em equilíbrio não é válida, este tende a evoluir rapidamente para uma situação de estabilidade (especialmente com baixas potências ópticas), sendo muito difícil com controlo manual, como no presente caso, manter as variações suficientemente lentas para que possam efectuar-se leituras de V(I) com baixas margens de erro. Estas são sempre realizadas antes e depois da transição, e não durante a mesma. Nas características devem assumir-se margens de erro de $\pm$ 1 V nas regiões de maior variação e $\pm$ 0,5 V nas restantes. São pois necessárias medidas mais rigorosas, para estabelecer definitivamente esta observação.

3.5 Distribuição de Temperatura

Os resultados das medidas do perfil de temperatura em placas com zonas fundidas podem observar-se no gráfico 3.26. Os valores foram obtidos por varrimento da ponta de um termopar na superfície das placas, tomando como referência a medida junto à interface sólido-líquido, cuja temperatura é conhecida com precisão (os factores de normalização foram de 1,096 para P_l = 1700 W, 1,257 para P_l = 900 W e 1,353 para P_l = 0 W). A temperatura

máxima, no centro da zona (com P_l = 0 W), foi estimada a partir da condição de equilíbrio da interface (v. eq. 1.1), como cerca de 1700 K. As medidas foram efectuadas em condições próximas do equilíbrio térmico e, em particular na configuração de P_l = 0 W, dado que o aquecimento da placa é interno (dissipação eléctrica na própria placa) e a componente óptica está ausente, a imprecisão nas medidas deve-se apenas ao deficiente acoplamento térmico da ponta do termopar (resistência de contacto térmica) com a amostra.

A tomada de medidas foi dificultada, em alguns casos, pelo problema de manter a corrente rigorosamente constante durante períodos relativamente longos, devido a oscilações de tensão da rede e outras perturbações. O perfil com P_l = 900 W é contudo um excepção visto a corrente ter-se mantido excepcionalmente estável, devido ao efeito da componente óptica. Os 3 perfis foram obtidos numa placa com 100 × 30 × 0,35 mm^3 com os parâmetros eléctricos e largura da zona dados pela tabela 3.10.

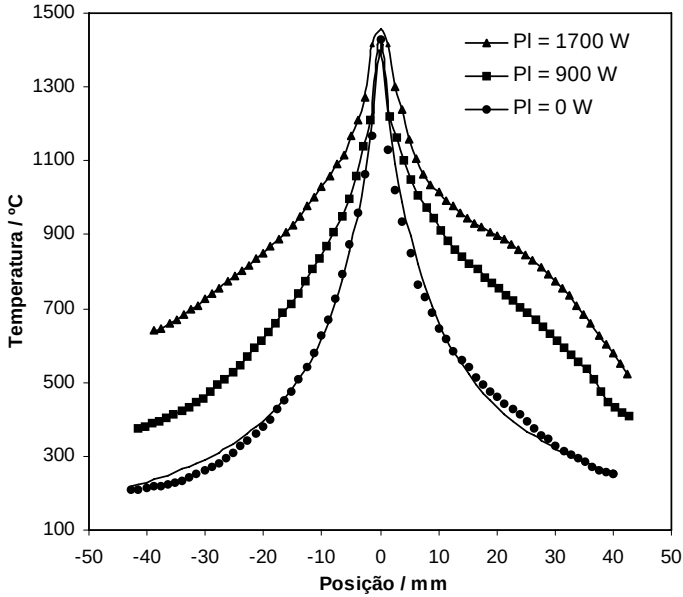


Figura 3.26 Perfis de temperatura para diversas potências ópticas (abcissa positiva indica parte superior da placa).

P_l / W	0	900	1700
I / A	32,5 ± 0,5	20,0 ± 0,1	-
V / v	14,2 ± 0,7	10,9 ± 0,7	-
t / μm	340	740	2500

Tabela 3.10 Parametros eléctricos e largura da zona para os perfis de temperatura da figura 3.26.

Para a variante exclusivamente eléctrica (P_l = 0 W) o perfil é razoavelmente bem aproximado por uma função simples do tipo

$$T(x) = T_a + \frac{T_f - T_a}{1 + kx} \qquad (3.8)$$

com T_a a temperatura ambiente (300 K), T_f a temperatura no bordo (1687 K) e k sugere a curvatura do perfil, com valores de 125 e -140 m^{-1}, conforme se trate da parte superior ou inferior da placa respectivamente. Todas as curvas mostram alguma assimetria entre a metade superior e inferior das placas, especialmente para potências ópticas elevadas, atribuível a correntes de convecção no interior do forno e à presença das mandíbulas nas extremidades das placas, normalmente temperaturas bastante diferentes, acentuando a assimetria nas perdas por condução das placas.

A distribuição de temperatura nas diversas placas que constituem o sistema pode também depreender-se da observação do estado de oxidação (residual) das mesmas visto que as linhas coloridas formadas (bandas de oxidação) podem assimilar-se a isotérmicas. Os valores de temperatura, obtidos por este método, na proximidade dos bordos das zonas estão em razoável acordo com os medidos pelo método anterior [1]. As zonas eléctricas ao contrário das ópticas exibem muito maior simetria nas isotérmicas de oxidação abaixo e acima da zona (como se depreende do gráfico 3.26) e muito menor curvatura transversal. Aparecem paralelas à zona excepto numa área muito localizada próxima dos contactos eléctricos (v. foto. 3.27). No caso da placa que contém o lago verifica-se que as isotérmicas seguem aproximadamente o bordo do lago e, se este estiver suficientemente próximo da placa intermédia, prolongam-se para ela. Para distâncias do lago à placa intermédia relativamente grandes observa-se que a temperatura média e a largura de zona na secção do eléctrodo têm um mínimo a cerca de metade daquela distância (cf. foto. 4.17). Isto deve-se a que o bordo do lago e a intercepção com a placa vertical são áreas de grande concentração da corrente.

O gradiente de temperatura transversal à direcção da zona, junto à interface de solidificação determina a máxima velocidade de cristalização possível (v. eq. 1.1). Para o perfil exclusivamente eléctrico o gradiente é, como se pode ver no gráfico 3.26, muito maior do que os das zonas com componente óptica, para a função (3.8) é $-k(T_f - T_a)$. A análise destes perfis sugere os valores da tabela 3.11, pelo que velocidades até 100 $mm \cdot min^{-1}$ são teoricamente possíveis em zonas exclusivamente eléctricas, e até 30 $mm \cdot min^{-1}$, já demonstradas em zonas exclusivamente ópticas.

A vantagem do gradiente térmico elevado nas zonas eléctricas, não é todavia passível de vir a ser aproveitada, a avaliar pelos resultados do presente e de outros métodos de recristalização de fitas de silício. Isto deve-

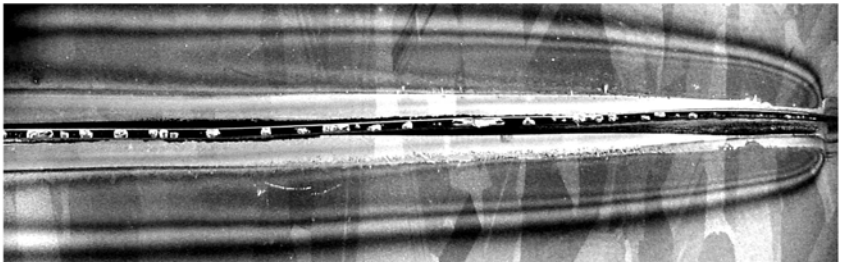


Figura 3.27 Bandas de oxidação junto ao contacto de uma zona eléctrica realizada numa placa horizontal com $100 \times 15 \times 0{,}45$ mm^3.

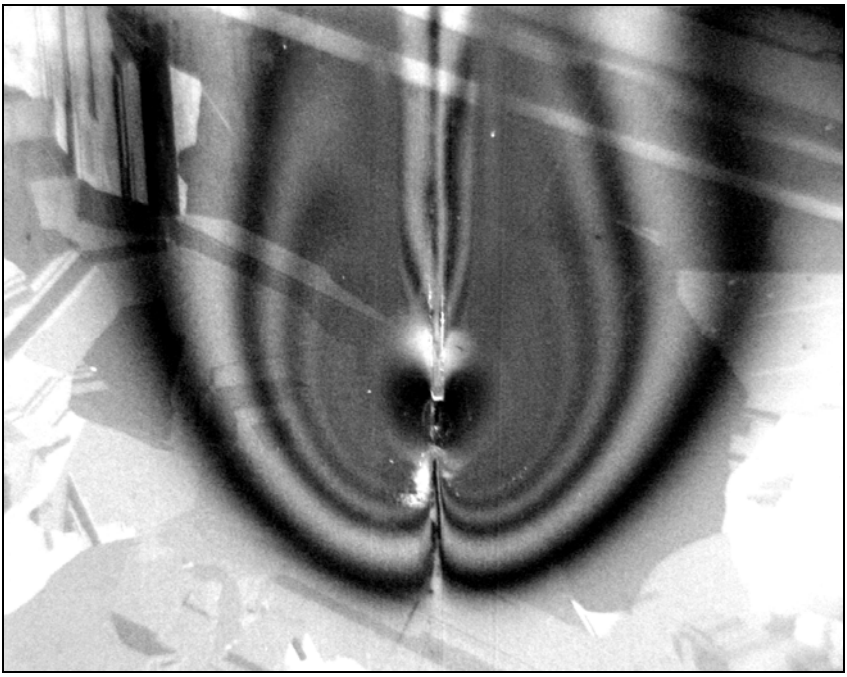


Figura 3.28 Bandas de oxidação em torno do ponto de injecção de corrente numa placa intermédia com $5 \times 5 \times 0{,}35$ mm^3.

se a que associadas a estes gradientes estão normalmente taxas de variação dos mesmos ($\nabla^2 T$), também muito elevadas, o que tem como consequência grandes tensões internas nas fitas produzidas e deformação plástica das mesmas [2, 3, 4, 5]. Especificamente para os perfis representados obtiveram-se os valores máximos, mínimos e médios para as segundas derivadas da temperatura, constantes da tabela 3.11. O gráfico 3.29 apresenta, a título ilustrativo, um perfil típico para a 2ª derivada numa amostra com zona eléctrica. Nestas os máximos ocorrem junto aos bordos da zona mas a

posição dos mínimos não está bem definida, podendo ocorrer até uns 20 mm do bordo. Nas placas com zonas ópticas os máximos e mínimos são em geral adjacentes e localizados junto aos bordos da zona. Os valores médios foram obtidos após os primeiros 5 mm nas zonas eléctricas e 10 mm nas zonas ópticas. Em vários casos observou-se que as oscilações dos valores de da 2ª derivada acentuam-se junto às extremidades das placas (mandíbulas – cf. fig. 3.29) e, em todos os casos, a metade superior das fitas apresenta valores médios maiores do que a metade inferior, devido à assimetria dos perfis de temperatura referida anteriormente. O perfil da equação (3.8) prevê uma segunda derivada com valor máximo $2k^2(T_f - T_a)$, o que é cerca de metade dos valores obtidos experimentalmente, no entanto, a distâncias do bordo da zona superiores a 5 mm os valores previstos são próximos dos experimentais. As limitações do método de medida utilizado determinam, contudo, a necessidade de utilização de um método mais preciso para estabelecer definitivamente valores absolutos para as temperaturas e respectivas derivadas.

P_l / W		0	900	1700
$\partial T/\partial x$	/ ºCmm^{-1}	250-350	160	100
$(\partial T^2/\partial x^2)_{max}$	/ ºCmm^{-2}	115	85	50
$(\partial T^2/\partial x^2)_{min}$	/ ºCmm^{-2}	-4	-4	-10
$(\partial T^2/\partial x^2)_{med}$	/ ºCmm^{-2}	1-2	0,9-1,4	0,2-0,7

Tabela 3.11 1ª e 2ª derivadas dos perfis de temperatura da figura 3.26.

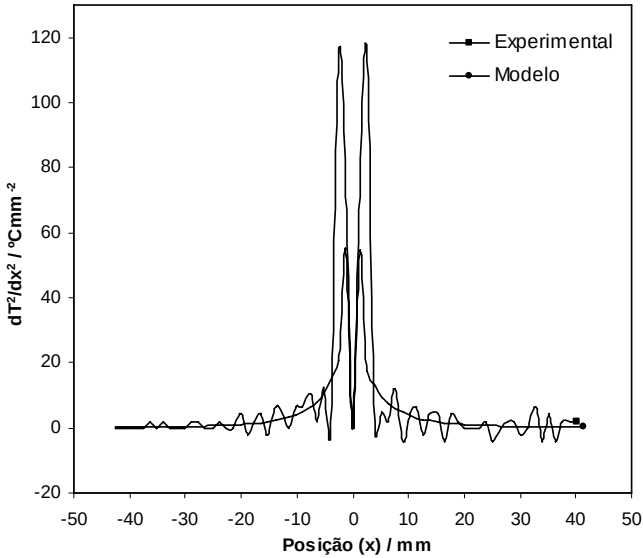


Figura 3.29 Perfil da 2ª derivada da temperatura numa placa com zona eléctrica (P_l = 0 W).

Para evitar a fractura das placas, em particular abaixo de 720ºC (a temperatura da transição frágil-dúctil no silício [6]), a taxa de subida da temperatura deve ser lenta no arranque do processo. Nos casos em que existe uma componente óptica importante as taxas de aquecimento / arrefecimento médias (ópticas) foram de 0,25ºCs^{-1}. No caso exclusivamente eléctrico é muito mais difícil um controlo preciso das taxas de aquecimento devido à resistência dinâmica muito negativa na fase inicial. O gráfico 3.30 dá uma ideia do transiente inicial abrupto da temperatura. Com apenas 1 A (potência eléctrica dissipada de ~90 W) a temperatura no bordo, junto ao contacto do eléctrodo, sobe para 585ºC e ao centro para 365ºC. A taxa de subida da temperatura após a fase inicial é aproximadamente constante, sendo da ordem de 3,5ºCW^{-1} no bordo (posições 2), 2,7ºCW^{-1} no centro (posição 1), e 0,3-0,6ºCW^{-1} nas extremidades (posições 3 e 4).

Enquanto que na fusão óptica os bordos estão apenas ligeiramente mais frios do que a parte central aqui ocorre o inverso devido à forte concentração de corrente na área e à temperatura elevada dos próprios eléctrodos. A diferença de temperatura entre o centro e o bordo atinge 435ºC imediatamente antes da fusão do bordo (12 A, 300 W), ou seja apresenta um gradiente transversal médio na placa de quase 30ºCmm^{-1}, o que constitui a força motora para o avanço da zona. O seu homólogo nas zonas ópticas é de apenas 9ºCmm^{-1}. Pode observar-se também a queda de potência característica no instante do fecho da zona (neste caso aos 26 A, 430 W).

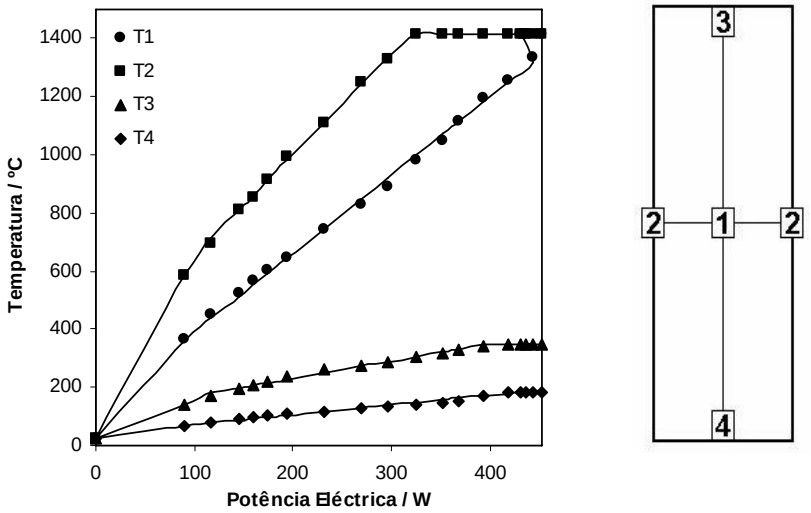


Figura 3.30 Transiente de temperatura em pontos discretos para uma zona eléctrica linear, numa placa com 100 × 30 × 0,35 mm^3. A distância entre os pontos 3 e 4 é de 90 mm, sendo o restante da placa para fixação.

As medidas efectudas neste caso foram calibradas para as 4 curvas pelo mesmo factor: 1,297. Os valores medidos diferem ligeiramente dos obtidos nos perfis de temperatura anteriores em que uma das extremidades da placa estava simplesmente apoiada. No caso em que existe componente óptica a contribuição eléctrica no acréscimo de temperatura da placa é pequena, proporcional à fracção de potência eléctrica introduzida.

3.6 Referências

[1] J.C. Henriques, *Desenvolvimento de Técnicas de Recristalização de Fitas de Silício para Aplicação Fotovoltaica*, Tese de Doutoramento, Faculdade de Ciências da Universidade de Lisboa, 2002.

[2] R.W. Gurtler, *Nature of thermal stresses and potencial for reduced thermal buckling of thin silicon ribbon grown at high speed*, J. Crystal Growth, **50** (1980) 69.

[3] B.A. Boley e J.H. Weiner, *Theory of Thermal Stresses*, Wiley, 1960, citado por [2].

[4] R. M'Ghaieth et al., *Optimization of EPR polysilicon solar cell characteristics*, Eighth E.C. Photovoltaic Solar Energy Conference, Kluwer Academic Publishers, The Netherlands, 1988, p. 616.

[5] B.L. Sopori et al., *One sun crystalline silicon materials research: current direction and future needs*, The conference record of the 21st IEEE Photovoltaic Specialists Conference, 1990, p. 653

[6] S.G. Roberts, *Fracture and brittle-ductile transition in Si*, Properties of Crystalline Silicon, Edited by Robert Hull, INSPEC, The Institution of Electrical Engineers, London, 1999, p. 144.

4. Estabilidade da Zona Fundida Eléctrica Linear

As sérias dificuldades encontradas na técnica de zona fundida eléctrica linear, no que respeita à estabilidade do sistema lago-zona e transporte de massa para a fita em crescimento, condicionam o seu futuro sucesso. Alguns destes problemas já são conhecidos de outras técnicas nas quais a zona é originada pela passagem de corrente eléctrica de forma directa ou induzida no fundido, como por exemplo na técnica FZ (*Floating-Zone*), assim como num grande número de processos físicos e metalúrgicos. A complexidade dos problemas é determinada pelo acoplamento de 3 ramos da física: Electrodinâmica, Hidrodinâmica e Termodinâmica. As interacções das forças em presença nos sistemas com fluidos condutores, governadas pelas equações de Navier-Stokes, não são ainda completamente compreendidas, apesar do enorme esforço nesse sentido no domínio da física dos plasmas. No presente caso a zona fundida não é mais do que um capilar de fluido condutor em equilíbrio por forças de gravidade, de tensão superficial e magnetoidrodinâmicas. Neste capítulo expõem-se alguns princípios físicos elementares aplicáveis aos fenómenos em causa e procuram-se explicações (tentativas) para as instabilidades observadas, em particular de ondulação da zona e dos seus modos característicos de ruptura, por analogia com fenómenos típicos observados (noutros contextos) em tubos de fluidos

condutores, mostrando as causas e condições para o seu desenvolvimento. Apresentam-se soluções assimptóticas para o campo de velocidades no fundido e expõe-se, em especial, o efeito do *pinch* electromagnético. Dão-se ainda sugestões para a resolução do problema de transporte de massa.

4.1 Forças Magnetoidrodinâmicas (MHD)

Ignorando as correntes de deslocamento as equações de Maxwell escrevem-se, na nomenclatura habitual, como

$$\nabla \mathbf{B} = 0 \tag{4.1}$$

$$\nabla \times \mathbf{B} = \mu \mathbf{J} \tag{4.2}$$

$$\nabla \times \mathbf{E} = -\partial \mathbf{B}/\partial t \tag{4.3}$$

A força por unidade de volume do material condutor devida à densidade de corrente J – força de Lorentz é

$$\mathbf{F} = \mathbf{J} \times \mathbf{B} \tag{4.4}$$

com

$$\mathbf{J} = \sigma (\mathbf{E} + \mathbf{V} \times \mathbf{B}) \tag{4.5}$$

Das equações (4.4) e (4.5) obtém-se

$$\mathbf{F} = \sigma [\mathbf{E} \times \mathbf{B} + (\mathbf{V} \times \mathbf{B}) \times \mathbf{B}] \tag{4.6}$$

e das (4.2) e (4.4) obtém-se

$$\mathbf{F} = \frac{1}{\mu} (\nabla \times \mathbf{B}) \times \mathbf{B} \tag{4.7}$$

ou ainda, atendendo a identidade vectorial

$$½\, \nabla(\mathbf{B} \cdot \mathbf{B}) = (\mathbf{B} \cdot \nabla)\mathbf{B} + \mathbf{B} \times (\nabla \times \mathbf{B}) \tag{4.8}$$

obtém-se

$$\mathbf{F} = -\nabla \left(\frac{B^2}{2\mu} \right) + \frac{1}{\mu} (\mathbf{B} \cdot \nabla)\mathbf{B} \tag{4.9}$$

Na forma (4.6) pode notar-se que se **E** for desprezável **F** tem sentido oposto a **V**, pelo que é justamente neste princípio que se baseiam os travões electromagnéticos de fluxo, por outro lado se **V** for desprezável e **E** perpendicular a **B** implementa-se uma bomba MHD, conforme referido na secção 1.2. Na forma (4.9) pode ver-se que a força de Lorentz é constituída

pela soma de um (1º) termo de pressão hidrostática transversa às linhas de força, e um (2º) termo de tensão segundo as linhas de força do campo, ambos de magnitude $B^2/2\mu$. Na técnica EMC (v. sec. 1.1), a primeira destas componentes da força é responsável pela suspensão da massa fundida (levitação magnética) e a segunda pela sua agitação [1]. Considerando que esta força actua num fluido condutor, as componentes da velocidade do fluido perpendiculares ao campo são atenuadas por dissipação da energia sobre a forma de calor de Joule e viscosidade, pelo que isto tende a reforçar as correntes na direcção das linhas de campo, ou seja, a forçar um escoamento bidimensional. Esta é a explicação formal (elementar) para vários dos efeitos referidos na secção 1.2.

O movimento do fluido é dado pela equação de continuidade

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho \mathbf{V}) = 0 \tag{4.10}$$

e pela equação de Navier-Stokes (para um fluido incompressível)

$$\rho \frac{d\mathbf{V}}{dt} = -\nabla p + \rho \mathbf{g} + \mathbf{J} \times \mathbf{B} + \eta \nabla^2 \mathbf{V} \tag{4.11}$$

com

$$\frac{d}{dt} = \frac{\partial}{\partial t} + \mathbf{V} \cdot \nabla \tag{4.12}$$

o operador derivada convectiva e η a viscosidade. O segundo membro da equação (4.11) inclui pela seguinte ordem as forças: 1) de pressão (que pode incluir o efeito da tensão superficial), 2) gravítica, 3) de Lorentz e 4) viscosa. Fazendo $\mathbf{g} = -\nabla\psi$ pode também escrever-se

$$\rho \frac{d\mathbf{V}}{dt} = -\nabla \left(p + \frac{B^2}{2\mu} + \rho\psi \right) + \frac{1}{\mu} (\mathbf{B} \cdot \nabla)\mathbf{B} + \eta \nabla^2 \mathbf{V} \tag{4.13}$$

ou, fazendo uso da identidade (4.8), fica

$$\rho \frac{\partial \mathbf{V}}{\partial t} = -\nabla \left(p + \rho \frac{V^2}{2} + \rho\psi \right) + \rho \mathbf{V} \times (\nabla \times \mathbf{V}) + \frac{1}{\mu} (\nabla \times \mathbf{B}) \times \mathbf{B} + \eta \nabla^2 \mathbf{V} \tag{4.14}$$

No caso de um fluido incompressível ($\nabla\mathbf{V} = 0$), não viscoso ($\eta = 0$) e de condutividade infinita ($\sigma = \infty$), a solução mais simples destas equações designa-se por *solução de equipartição* e é dada por

$$\mathbf{V} = \pm \frac{\mathbf{B}}{\sqrt{\rho\mu}} \tag{4.15}$$

de onde resulta

$$\left(p + \frac{B^2}{2\mu} + \rho\psi \right) = \left(p + \rho \frac{V^2}{2} + \rho\psi \right) = \text{constante} \tag{4.16}$$

V é neste caso uma velocidade característica de propagação de ondas magnetoidrodinâmicas, por analogia com a velocidade do som hidrodinâmica, conhecida como velocidade de Alfvén, sendo paralela em cada ponto à direcção do campo magnético. É também evidente nesta solução que as energias cinética ½ ρV^2, e magnética $B^2/2\mu$, são iguais. Trata-se portanto de uma condição de equilíbrio hidrostático, independente da distribuição espacial da velocidade ou do campo [2, 3].

A solução de equipartição é uma das mais simples para problemas MHD. Em situações mais realistas, com geometrias de confinamento do fundido complexas, soluções analíticas são normalmente muito difíceis de encontrar devido à não linearidade do problema. Os casos mais gerais, e portanto mais interessantes, só parecem tratáveis por recurso à simulação numérica. Soluções assimptóticas são possíveis em casos idealizados, nos quais as simetrias nos problemas tendem a simplifica-los. Um parâmetro adimensional característico nestes problemas é o número de Reynolds magnético

$$Re_M = \frac{LV}{\eta} \tag{4.17}$$

por analogia com o número de Reynolds hidrodinâmico

$$Re_H = \frac{LV}{\nu} \tag{4.18}$$

em que L é uma dimensão característica do sistema (na direcção de V), V a velocidade (por vezes usa-se a velocidade de Alfvén), ν a viscosidade cinemática ($3\text{-}4\cdot10^{-7}$ m^2s^{-1} para o silício) e η é neste caso a difusividade magnética ($\eta = (\mu\sigma)^{-1}$ com μ a permeabilidade magnética e σ a condutividade eléctrica) [4, 5].

A solução de equipartição é uma aproximação assimptótica para $Re_M >> 1$, ou seja para fluidos de grande condutividade e velocidade. Nestas condições o campo magnético fica *congelado* no interior do fluido, isto é as linhas de força do campo correspondem a linhas do escoamento e qualquer desvio em relação a esta orientação decai rapidamente. Todavia os

escoamentos encontrados, durante o crescimento de cristais correspondem a $Re_M << 1$, ou seja a velocidades e condutividades baixas. Nestas condições a distorção das linhas do campo magnético devido ao campo de velocidades do fluido é negligível, pelo que as flutuações magnéticas induzidas são uma pequena fracção do valor médio do campo (situação quase-estática) [3]. Uma estimativa das velocidades de escoamento características no crescimento de cristais [6] pode obter-se, de

$$V_C = \left(g\beta L\Delta T\right)^{1/2} \tag{4.19}$$

$$V_{MA} = \left[\left(\frac{d\gamma}{dT}\right)^2 \frac{\left(\Delta T\right)^2}{\mu \rho L}\right]^{1/3} \tag{4.20}$$

com V_C a velocidade devida à convecção livre e V_{Ma} a velocidade devida ao escoamento termocapilar (ou de Marangoni), com γ a tensão superficial (v. sec. 4.5), L uma dimensão característica do sistema (diâmetro do cristal ou espessura da fita), μ a viscosidade ($8{,}8\cdot10^{-4}$ Pa·s a 1687K [7, 8, 9]), β coeficiente de expansão térmica ($4{,}66\cdot10^{-6}$ K^{-1} a 1687K [10]), e ΔT o grau de sobreaquecimento (estimado em 15 K para zonas eléctricas estreitas, sem componente óptica). Em zonas muito finas, como no presente caso, o sistema é completamente dominado pelas correntes de Marangoni à superfície. A estimativa para V_{Ma} acima pode contudo ser superior aos valores observados até uma ordem de magnitude, devido a efeitos de fricção na superfície sólida. Uma estimativa para a técnica de geração de fitas EFG (*Edge-defined Film-fed Growth*) indica que a máxima velocidade do movimento termocapilar (no menisco) é umas 100 vezes a taxa de crescimento do cristal (~33 mms^{-1}) [11].

As velocidades características de convecção na técnica de Czochralski (CZ) são da ordem 5-10 mms^{-1}. Na técnica FZ as velocidades são superiores devido ao forte gradiente de temperatura no fundido, a figura 4.1 mostra, para este caso assim como para o presente sistema, as várias correntes de convecção presentes no líquido [4, 9, 12]. Em 4.1a podem observar-se as correntes devidas à convecção livre. No presente caso, como o aquecimento pela corrente é interno, e não à superfície como em FZ, a circulação provavelmente têm sentido inverso. Em 4.1b observa-se a convecção termocapilar (ou de Marangoni), muito importante em sistemas, como o presente ou FZ, estabilizados pela tensão superficial. A tensão superficial diminui fortemente com a temperatura, o que origina uma corrente das superfícies mais quentes no centro da zona para as interfaces sólidas. Estas correntes foram observadas no presente sistema através de um sistema de ampliação óptico, pelo movimento de pequenas partículas de óxido na superfície da zona. Em 4.1c observa-se a convecção magnetoidrodinâmica,

devida ao gradiente de pressão da superfície para o centro da zona (v. sec. 4.2).

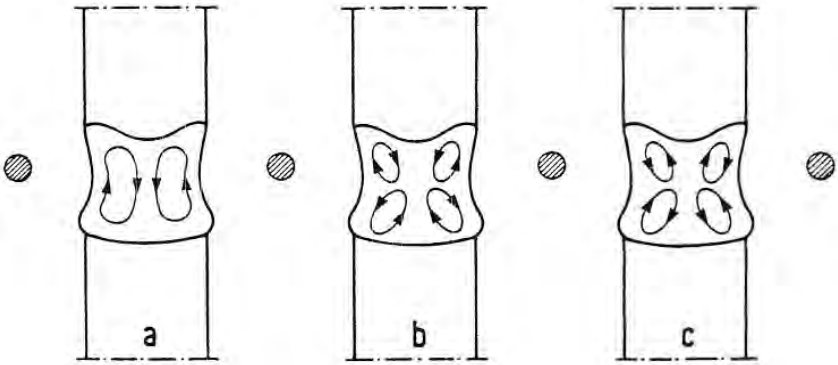


Figura 4.1 Correntes de convecção: a) Convecção livre, b) Convecção termocapilar (Marangoni), c) Convecção MHD (extraído de [13]).

A forma das interfaces sólido-líquido é influenciada pela técnica de aquecimento e velocidade de recristalização assim como por padrões estacionários de convecção no líquido uma vez que estes originam oscilações locais e periódicas de temperatura. O perfil de temperatura interno na zona fundida da presente técnica deve gerar uma curvatura das interfaces sólido-líquido com centro no líquido, enquanto que no perfil devido ao aquecimento externo, com indutores ou lâmpadas, o centro de curvatura está no sólido pelo que, com aquecimento misto, isto é com corrente interna e radiação externa, os dois efeitos podem compensar-se gerando uma interface aproximadamente plana. Contudo a curvatura altera-se com a velocidade de cristalização, tendendo a aumentar (tanto no perfil, como a fig. 4.1, como no plano da fita – cf. sec. 2.3.1) até que as interfaces se tocam originando fusão superficial [14].

4.2 Pressão do *Pinch* Electromagnético

Como se viu na equação (4.9) a força MHD sobre o fluido têm uma componente de pressão normal às linhas de força do campo. Nesta secção determinar-se-à a dependência espacial dessa pressão. Considere-se pois um cilindro infinito de fluido condutor de raio R e com uma densidade de corrente axial (constante na secção) criando a indução magnética azimutal

$$B_\phi(r) = \begin{cases} \dfrac{\mu I r}{2\pi R^2} & r < R \\ \dfrac{\mu I}{2\pi r} & r \geq R \end{cases} \tag{4.21}$$

Da equação (4.11) em condições estacionárias, desprezando o efeito da gravidade e da viscosidade, verifica-se que o gradiente da pressão é igual à força de Lorentz

$$\nabla p = \mathbf{J} \times \mathbf{B} \tag{4.22}$$

pelo que integrando

$$p = \int_r^R (\mathbf{J} \times \mathbf{B}) dr \tag{4.23}$$

considerando que **J**, **B** e p têm apenas uma componente (com dependência radial) num referencial cilíndrico,obtém-se a pressão

$$p(r) = \frac{\mu I^2}{4\pi^2 R^2}\left[1 - \left(\frac{r}{R}\right)^2\right] \tag{4.24}$$

que tem um valor médio

$$\overline{p} = \frac{1}{\pi R^2}\int_0^R \int_0^{2\pi} p(r) r dr d\phi \tag{4.25}$$

ou seja

$$\overline{p} = \frac{\mu I^2}{8\pi^2 R^2} = \frac{B_\phi^2(R)}{2\mu} \tag{4.26}$$

tal como foi deduzido na equação (4.9) (cf. [3]). Note-se que a pressão à superfície p(R) é nula, e ao centro p(0) é igual ao dobro da pressão média. Desta forma, para o exemplo dado na secção 3.2, com uma corrente na zona de 13,6 A (correspondente a uma corrente na placa de 32 A), tomando a secção equivalente da zona πR^2 = te($\rho_s \backslash \rho_l$), obtém-se uma indução magnética máxima de 0.015 T e uma pressão média de 84 Pa (3,3 mm de coluna de silício líquido).

O fenómeno de *pinch* electromagnético é bem conhecido em aplicações tecnológicas como fornos de indução de baixa e alta frequência. A utilização de altas frequências pode contudo limitar o campo à superfície do fundido (efeito de pele), originando uma distribuição de pressão bastante diferente. Outra forma de abordar o fenómeno consiste em discretizar o tubo de fluido condutor em vários tubos paralelos percorridos por corrente na mesma

direcção, aplicando seguidamente a lei de Ampere (equação 1.2), para calcular a força entre eles.

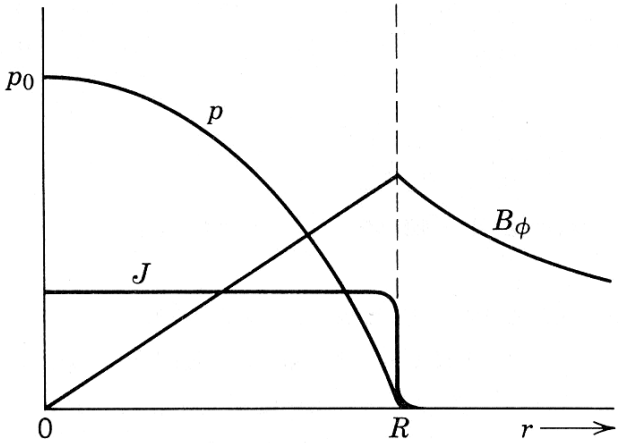


Figura 4.2 Pressão de *pinch* e indução magnética num tubo de fluido condutor de raio R, com densidade de corrente J uniforme.

4.3 Instabilidades em Fluidos Condutores

A estabilidade hidrodinâmica e magnetoidrodinâmica em fluidos electricamente condutores tem sido objecto de inúmeros estudos, tanto analíticos como numéricos, relativos a sistemas de crescimento de cristais e particularmente no domínio da física dos plasmas (fusão nuclear, astrofísica). Chandrasekhar apresenta um excelente trabalho de análise, mostrando as condições para o desenvolvimento de instabilidades e o seu estabelecimento como padrões de convecção estacionários nos fluidos, dando vários exemplos para os casos de sistemas com gradientes de temperatura, rotação do fluido e presença de campos magnéticos [2]. As análises de estabilidade deste género consistem em perturbar o sistema com componentes de segunda ordem (ou superior) do campo de velocidades, magnético ou de pressão (com dependência espacial e temporal conhecida) e observar como o sistema reage, se a perturbação for amortecida no tempo o sistema é estável.

No presente caso os sistemas interessantes são os que têm geometria cilíndrica, visto que se pretende conhecer os diversos modos de deformação dos tubos ou capilares de fundido. A figura 4.3 mostra duas das instabilidades mais características dos tubos de fluido condutor. Na instabilidade do tipo *Sausage* (*Salsicha*) a pressão devida ao campo magnético aumenta na zona da constrição (visto que a densidade de corrente aumenta) e diminui na zona da expansão o que tende a agravar a situação até ao seu colapso. Na

instabilidade do tipo *Kink* (*Dobra*) as linhas do campo magnético comprimem-se na parte côncava e expandem-se na parte convexa da superfície o que faz com que distorção tenda a propagar-se na direcção da convexidade até colapsar. A ondulação da superfície característica, principalmente da primeira instabilidade, é análoga à que ocorre na bem conhecida instabilidade hidrodinâmica de Rayleigh-Taylor que, na presença de um campo magnético, é também conhecida como instabilidade de Parker. Caracteriza-se pela deformação periódica da superfície de equilíbrio entre dois fluidos (de diferentes densidades) sobrepostos, por acção de forças inerciais (gravítica ou centrífuga).

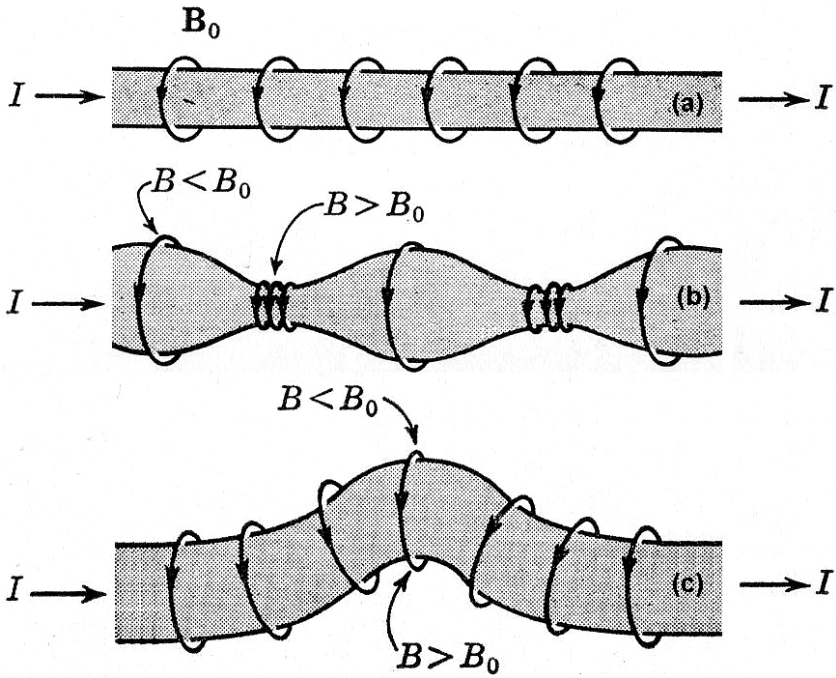


Figura 4.3 Instabilidades num cilindro de fluido condutor: (a) Situação de equilíbrio instável, com B_0 = B(R) o campo à superfície do condutor (onde é máximo); (b) Instabilidade do tipo *Sausage*; (c) Instabilidade do tipo *Kink* (figura extraída de [15]; cf. [3]).

Tal como no *pinch* electromagnético, as forças motoras para estas instabilidades são proporcionais ao quadrado da corrente no tubo. Em ambos os tipos referidos a susceptibilidade para as instabilidades pode ser minimizada pela aplicação de um campo magnético axial, aproximadamente da mesma magnitude do campo azimutal no cilindro. A tensão das linhas de campo (v. eq. 4.9) tende a mante-las direitas opondo-se a deflexões (sobretudo de curto período) ou constrições, estabilizando dessa forma o tubo.

A presença de um tubo condutor (sólido) externo estabiliza os modos *Kink* de comprimento de onda mais elevado por um mecanismo semelhante, ou seja por compressão das linhas do campo azimutal contra a parede externa [3]. Contudo a presença de campo axial (em adição ao campo azimutal) conduz a instabilidades helicoidais relativamente estáveis (não divergem no tempo), conforme mostra a análise de Chandrasekhar [2].

Quando as linhas de fluxo magnético estão suficientemente torcidas (mas não tanto que originem um *kink*) – por analogia com a torção de um elástico – o tubo espontaneamente assume uma forma helicoidal, relaxando assim a energia magnética acumulada sob a forma de tensão das linhas de campo. A energia magnética total decresce convertendo-se em energia cinética e esta por sua vez em energia interna via calor de Joule e dissipação viscosa.

Figura 4.4 Instabilidade helicoidal para q = 5, p = 1 e n = 3 (v. texto) [16].

Trabalhos de Linton et al. (citando também Chandrasekhar) permitiram concluir, a partir de um modelo de fluido incompressível e de viscosidade nula, que a instabilidade ocorre quando o passo da hélice das linhas de campo q excede um valor crítico q_{cr}

$$q \equiv \frac{B_\phi}{rB_z} \geq q_{cr} \tag{4.27}$$

Assim, por exemplo, para um perfil em que $B_\phi = qrB_z$ com q constante, do tipo [16, 17]

$$\begin{cases} B_z = B_0\left[1-\left(\dfrac{r}{R}\right)^2\right]^p & r < R \\ B_z = 0 & r \geq R \end{cases} \tag{4.28}$$

obtém-se

$$q_{cr} = \sqrt{p}/R \tag{4.29}$$

e para um perfil gaussiano [17, 18]

$$B_z = B_0 e^{-\left(\frac{r}{R}\right)^2} \tag{4.30}$$

obtém-se

$$q_{cr} = 1/R \tag{4.31}$$

O contorno do tubo com uma instabilidade helicoidal é dado por

$$y = \Delta x \sin(kz) \tag{4.32}$$

com Δx a amplitude do deslocamento do centro de massa do tubo (valor médio ponderado pela amplitude do campo B) , $k = 2\pi n/L$ com n = 1, 2, 3, ... e L o comprimento do tubo. Segundo um modelo de convecção turbulenta na ausência de campo magnético, a amplitude Δx é proporcional a $k^{-5/6}$ ou $k^{-3/4}$, conforme os autores, pelo que reduz-se rapidamente para modos com n elevado. Estabilidade marginal (neutra) ocorre quando o passo da hélice do campo é igual ao passo da hélice do tubo (q = k e n = 1), pelo que tubos longos são sempre instáveis [17]. O resultado de uma simulação para um campo do tipo do da equação (4.28) podem ver-se na figura 4.4. Podem também surgir modos de deformação mais complexos devidos a curvatura do eixo do tubo e/ou alteração da secção circular.

Todas as instabilidades aqui referidas ocorrem entre fluidos ou entre um fluido e o vácuo (normalmente plasmas), não entre um líquido e uma fronteira sólida em condições de transição de fase, pelo que a sua aplicabilidade aos fenómenos observados no presente trabalho, descritos a seguir, é apenas tentativa, dado tratar-se de um problema manifestamente muito complexo.

4.4 Evidência Experimental das Instabilidades

Instabilidades da interface de solidificação susceptíveis de originar estruturas facetadas ou celulares são comuns em sistemas de crescimento de cristais, principalmente devido ao sobrearrefecimento constitucional (cf. [14]). Todavia, no presente caso, dado a instabilidade manifestar-se exclusivamente em zonas eléctricas, em condições estacionárias e apenas a partir de uma certa densidade de corrente, parece indiciar que se trata de um fenómeno diferente, de origem magnetoidrodinâmica. A corrente na zona e o campo magnético que lhe está associado parecem originar uma padrão de correntes de convecção que origina flutuações de temperatura periódicas ao longo da interface sólido-líquido, como as das imagens 4.5-4.9, observadas tanto em configuração de placa vertical como horizontal. O fenómeno é acompanhado por vibração da superfície do líquido, observável pelos reflexos da zona ou pequenas partículas de óxido na superfície do fundido. Não só a interface como a própria superfície do fundido não parece plana, o que aliás é confirmado pelo aparecimento de estrias nas áreas recristalizadas nestas condições (v. foto. 4.10).

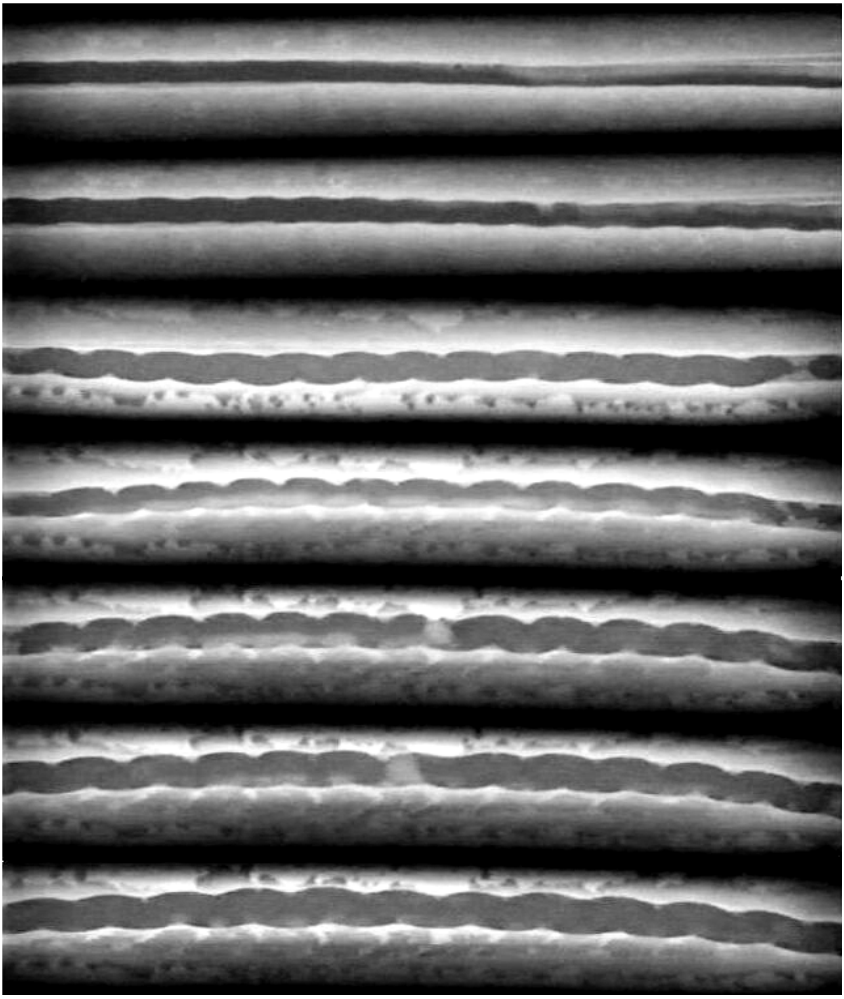


Figura 4.5a Sequência de imagens mostrando o padrão de ondulação da zona. As instabilidades surgem (na segunda imagem) por volta dos 40 A e aumentam a sua amplitude e período com a largura da zona até à ruptura desta (pouco após a última imagem da série na figura 4.5b, a ~52 A).

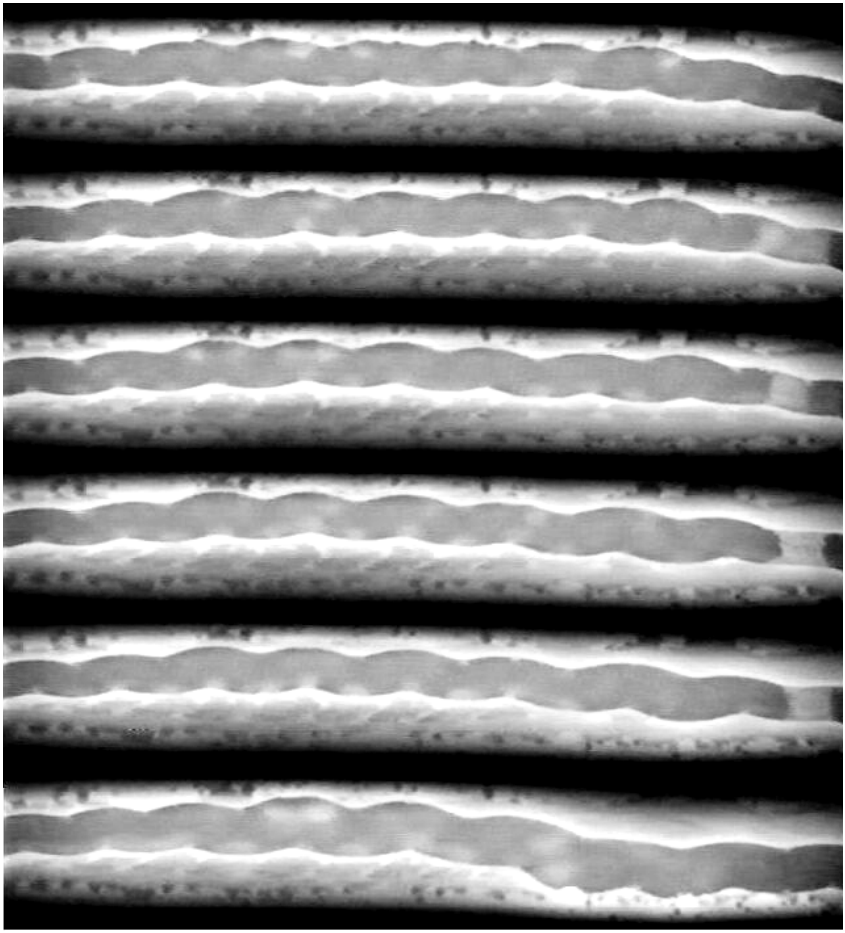


Figura 4.5b Continuação da figura 4.5a.

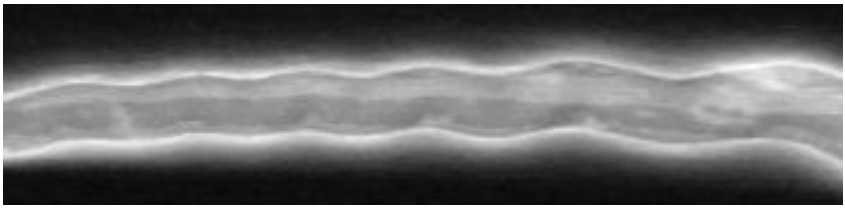


Figura 4.6 Clara variação do período e amplitude com a largura da zona. Junto ao bordo do lado direito, onde se forma uma protuberância no líquido (cf. figs. 4.12, 4.20), acaba por ocorrer uma ruptura da zona.

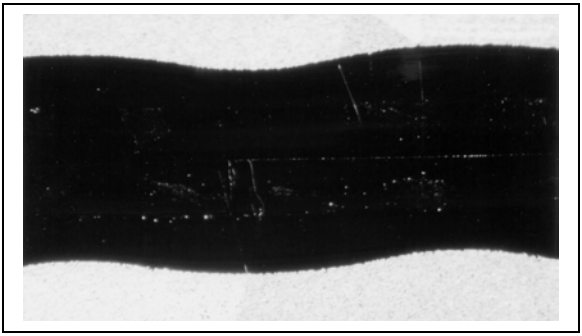


Figura 4.7 Ondulação de período 1,9 mm numa zona com largura de 0,92 mm. Área da fotografia: 2,4 $\times$ 1,4 mm^2.

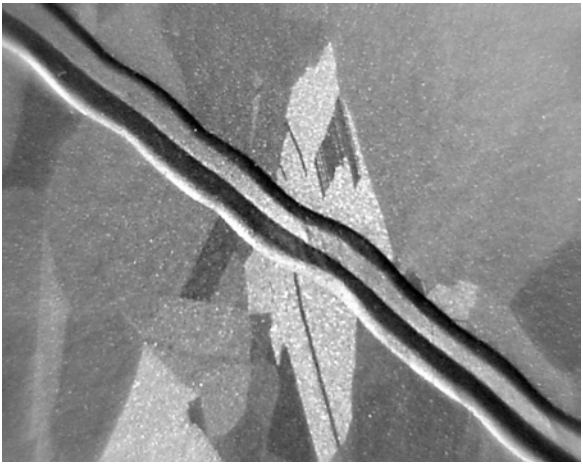


Figura 4.8 Transporte de massa dos bordos para o centro de uma zona com ondulação, aquando da solidificação.

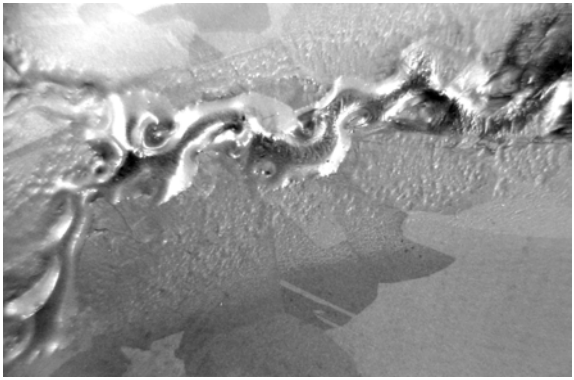


Figura 4.9 Ondulação numa zona com fusão superficial. Vórtices do tipo Rayleigh-Taylor.

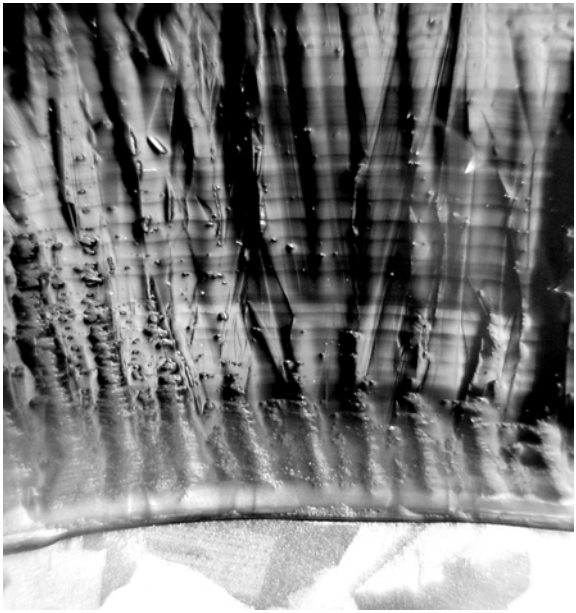


Figura 4.10 Estrias na superfície de uma amostra recristalizada com instabilidades da zona fundida. Observa-se algum óxido superficial (junto à interface). O ângulo das estrias com a direcção do varrimento da zona permite inferir a curvatura da interface sólido-líquido.

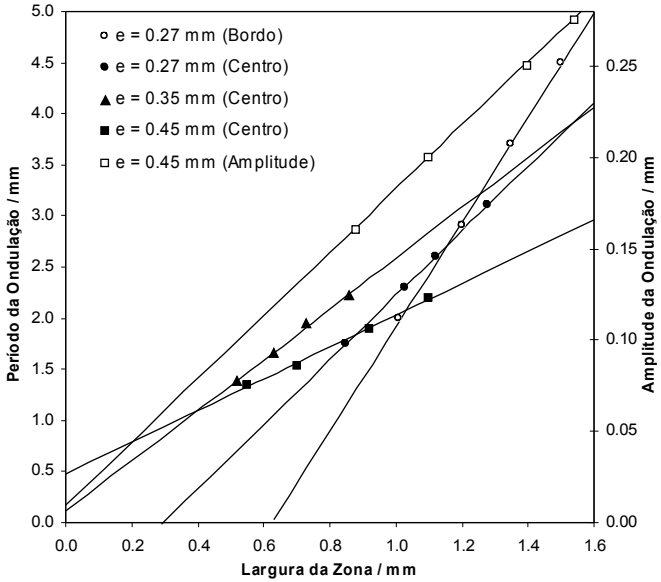


Figura 4.11 Variação do período e amplitude da ondulação com a largura da zona.

Os dados do gráfico 4.11 relativos ao período e amplitude das ondulações foram obtidos em zonas eléctricas (sem componente óptica) e extraídos a partir de medidas em tempo real com um sistema de ampliação, assim como gravações de vídeo e fotografias. A medição pôs alguns problemas práticos devidos ao desvio de parâmetros, como a corrente e a posição da zona, durante a tomada de valores e, por vezes, à falta de resolução e contraste no bordo, para medida da largura da zona. Por estas razões os erros estimados para o período são até 0,5 mm e para a largura até 0,1 mm. A amplitude da ondulação do bordo deve entender-se como a diferença entre máximos e mínimos no mesmo bordo da zona. Condições de temperatura locais na placa determinam zonas de largura variável pelo que o período e a amplitude também variam, ambos aumentando com a largura da zona (v. fig. 4.6). A tabela 4.1 apresenta ajustes lineares para o período e amplitude da ondulação em função da largura da zona, para diversas espessuras das placas. Estes devem considerar-se como primeiras abordagens para um problema certamente muito mais complexo.

(P,A) = a + bt	**a / mm**	**b**
e = 270 μm (Bordo)	-3,19	5,11
e = 270 μm (Centro)	-0,93	3,15
e = 350 μm (Centro)	0,11	2,47
e = 450 μm (Centro)	0,47	1,56
e = 450 μm (Amplitude)	0,01	0,17

Tabela 4.1 Tabela com parâmetros dos ajustes lineares para os períodos (no centro e no bordo da placa) e amplitude da ondulação (v. fig. 4.11).

A largura da zona para a qual a instabilidade se manifesta e a sensibilidade do período a esta largura diminui com a espessura da placa. Ou seja, o declive dos ajustes lineares, b, parece diminuir com o aumento da corrente para a mesma largura da zona. O valor de período não nulo para t = 0 nos ajustes para as placas de 350 μm e 450 μm não tem significado físico, indicando por isso uma limitação evidente do modelo linear. Na verdade a extrapolação para baixos valores da largura da zona poderá não ser válida uma vez que, para uma dada potência óptica, a instabilidade só se manifesta acima de certo nível de corrente, que constitui um limite superior para a corrente de trabalho do sistema. Este limite parece ocorrer próximo de $3/2I_0$ (I_0 é corrente de fecho da zona) e a ruptura da zona próximo de $2I_0$. A largura da zona sofre neste intervalo um aumento para o dobro, isto é de $I_0/2k_t$ para I_0/k_t (v. eq. 3.7) Por exemplo na placa de 270 μm a instabilidade tornou-se visível aos 28 A (0,62 mm de largura ao centro) e a zona rompeu aos 38 A (1,5 mm de largura máxima no bordo). Nas placas de 350 μm a instabilidade tornou-se visível aos 35 A (0,44 mm de largura ao centro) e a ruptura ocorre por volta dos 46 A (1,5-1,8 mm de largura máxima nos bordos). Os resultados para e = 450 μm correspondem à zona das imagens 4.5.

A aplicabilidade do modelo MHD para formação de tubos helicoidais, da secção anterior, aos presentes resultados – com os quais apresenta uma notável semelhança – depende de se mostrar a existência de um campo axial neste sistema. Este deve certamente ser procurado nas correntes de convecção internas, em particular as termocapilares que são especialmente fortes como se viu na secção 4.1, sem prejuízo da validade da aproximação assimptótica para $Re_M << 1$. Aquelas correntes poderiam gerar uma folha de vórtices longitudinal, como um longo solenóide ao longo da zona, capaz de gerar um campo longitudinal. Outra possibilidade a considerar é o facto das correntes de convecção terem componentes radiais, pelo que a força de Lorentz deverá ter uma pequena componente axial, gerando um movimento helicoidal das partículas. O caracter aparentemente descontínuo da instabilidade, conforme evidenciado pelo facto de se manifestar só acima de um certo nível de corrente, parece encontrar paralelo no modelo MHD no parâmetro de torção crítica das linhas de campo (eq. 4.27) para aparecimento da instabilidade helicoidal. O mesmo modelo prevê na equação (4.32) uma variação ligeiramente sublinear da amplitude da oscilação Δx com o comprimento da zona L, uma vez que $\Delta x \propto (L/2\pi)^s$ com $3/4 < s < 5/6$ (no modo mais simples, $n = 1$), o presente trabalho parece indicar uma variação similar com a largura da zona, não tendo sido efectuado nenhum estudo referente ao comprimento.

A ruptura da zona constitui a razão mais comum para o término das experiências. Nos primeiros instantes após o rompimento a corrente fecha-se alternadamente por cada um dos bordos e acentua a ondulação do mesmos (v. fig. 4.12), pelo que estes tendem a regredir produzindo estruturas complexas que, por vezes, sugerem dendrites (v. fotos. 4.13, 4.14). Este processo é acompanhado pelo transporte de massa da zona e dos bordos para uma das extremidades da placa (oposta ao ponto de início da ruptura) onde se formam pontes sólidas fortes com a respectiva placa intermédia. Quando finalmente o contacto eléctrico é interrompido o sistema arrefece subitamente, em geral fracturando as placas. Existem também diversos outros modos de deformação e ruptura característicos que sugerem as instabilidades do tipo *Kink* ou *Sausage*, e constituem uma grande fonte de problemas experimentais (v. figs. 4.15, 4.16).

As zonas de largura variável são instáveis visto que o *pinch* é tanto maior quanto menor a secção de passagem de corrente, pelo que qualquer perturbação susceptível de variar a secção da zona tende a ser amplificada, a menos que contrariada por um gradiente de temperatura muito forte no sólido. Isto pode originar transporte de massa das áreas mais estreitas para as mais largas da zona, acabando eventualmente por originar o seu colapso.

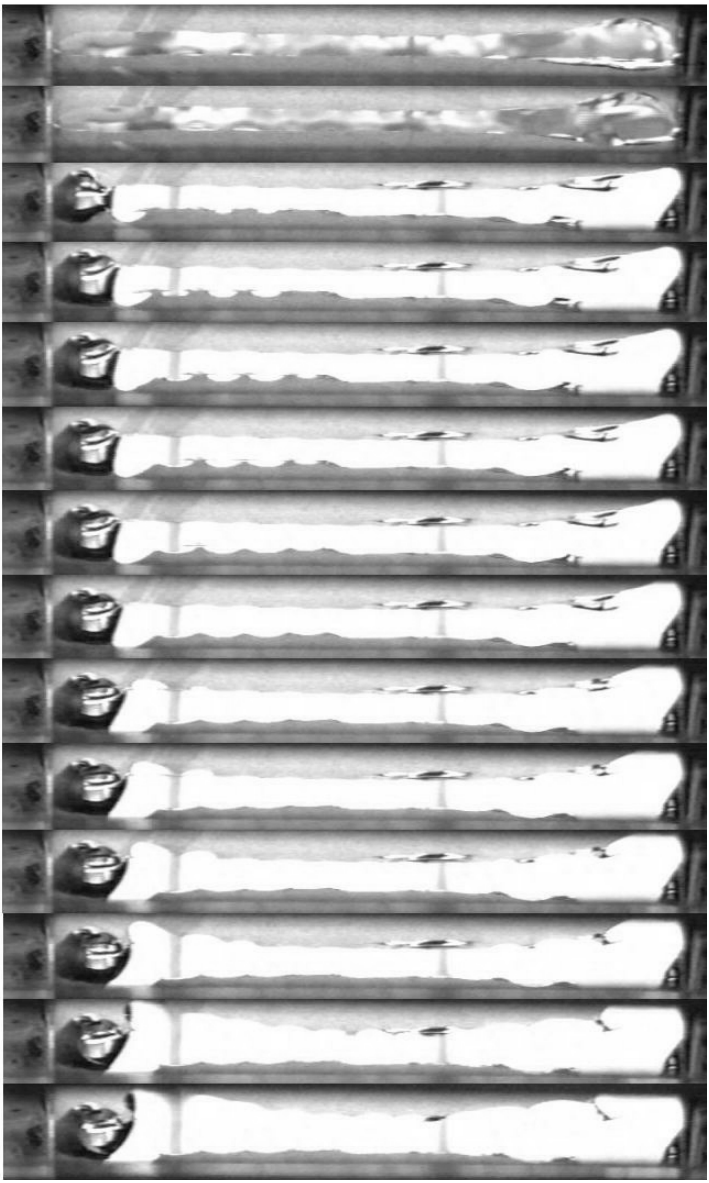
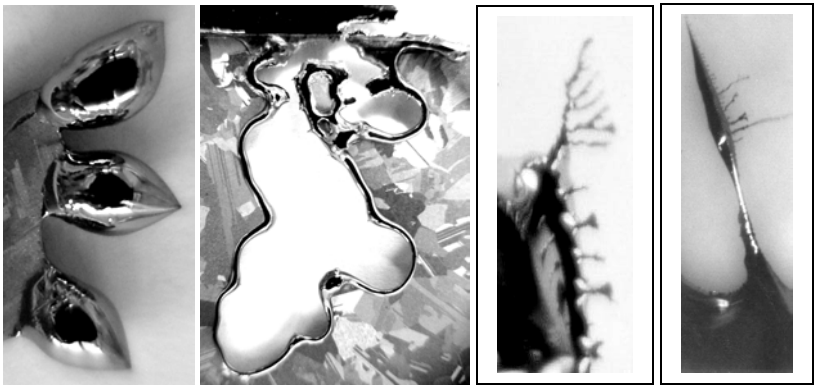


Figura 4.12 Modo de ruptura típico durante extracção de fita da zona fundida. Formação de uma convexidade local na interface sólido-líquido junto à placa intermédia do lado direito (duas primeiras imagens) que cresce até à ruptura. O processo inicia-se com muita vibração na superfície do líquido e eventualmente formação de ondulação nos bordos. A placa tem 30 mm de largura e a duração da sequência é da ordem de 2 s.

Figura 4.13 Formações num bordo solidificado rapidamente após a ruptura de uma zona com instabilidades. Área da fotografia: 9,4 $\times$ 3,7 mm^2.



(a) (b) (c) (d)

Figura 4.14 (a) Formações similares às da figura 4.13. (b) Progressão da zona pelo bordo da ruptura aumentando as dimensões desta. (c) Estruturas dendriticas nos bordos devidas à solidificação rápida (área da fotografia: 0,4 $\times$ 0,3 mm^2). (d) Similar a (c) com área da fotografia de 0,6 $\times$ 0,25 mm^2.

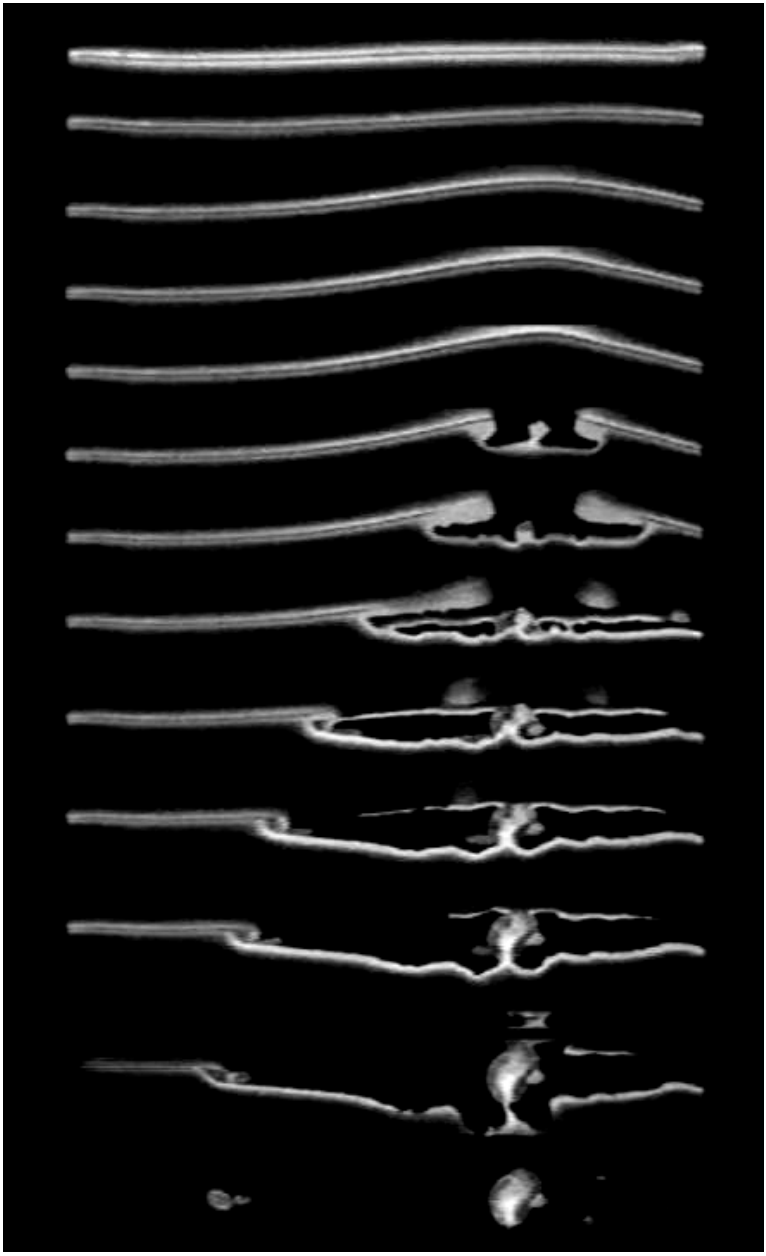


Figura 4.15 Sequência de imagens de uma ruptura da zona por deriva para o bordo. Fecho da zona aos 41,3 A. Tempo do fecho até à ruptura: 220 s.

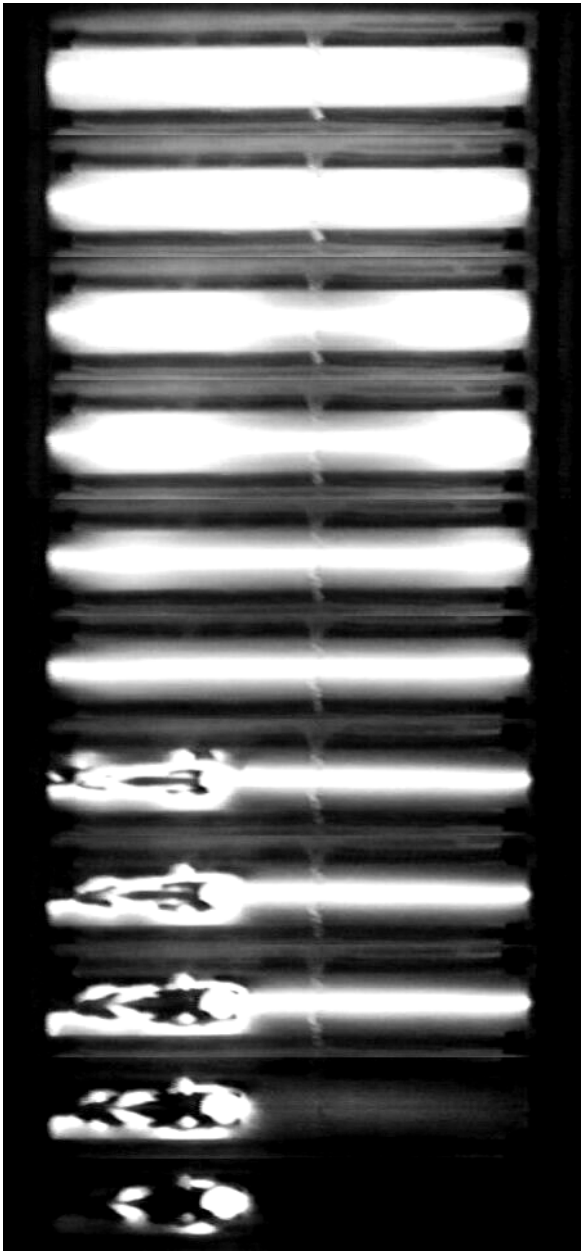


Figura 4.16 Sequência de imagens de uma ruptura da zona provavelmente por extracção de massa para a grafite do eléctrodo do lado esquerdo. Fe cho da zona na 6ª imagem aos 36 A.

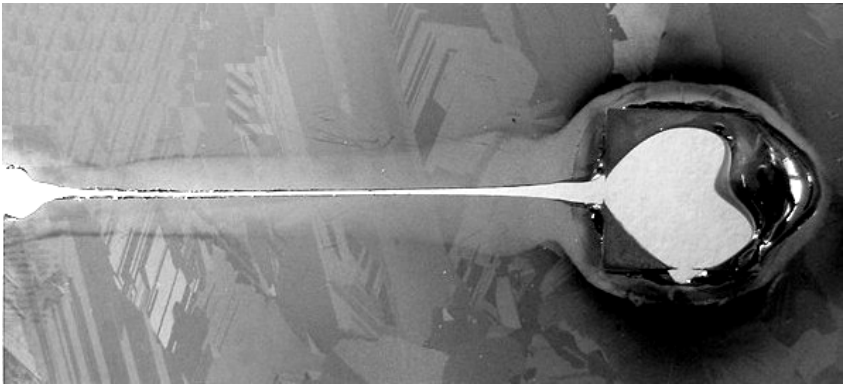


Figura 4.17 Esvaziamento da zona para o lago a cerca de 40 A, com ruptura deste – modo de ruptura típico bem preservado. Distância do centro do lago ao bordo da placa de 53,5 mm. Lago oblongo com 11,5 $\times$ 13 mm^2. Largura mínima da zona de 0,35-0,5 mm localizada a metade da distância entre o bordo do lago e o bordo da placa. Delta característico à saída do lago e no bordo da placa.

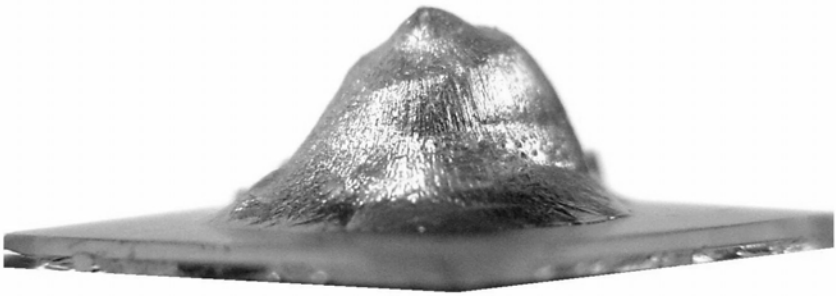


Figura 4.18 Esvaziamento da zona para o lago formando um montículo característico, com 4,3 mm de altura.

As rupturas com *esvaziamento* da zona, são comuns para correntes elevadas, iniciando-se junto à placa intermédia onde formam uma abertura em forma de delta como pode ver-se na fotografia 4.17.

Quando a realização da zona precede a realização do lago, este não tem aspecto circular, manifesta-se apenas por um alargamento local da zona, o que é uma situação extremamente instável, susceptível à ocorrência de um curioso fenómeno de transferência de massa da zona para o lago, geralmente causando o seu colapso mas, excepcionalmente, originando uma formação característica de montículo como a da fotografia 4.18, de origem completamente diferente da dos *castelos* das fotografias 2.20 e 2.21. Estes modos de ruptura, são consistentes com os efeitos das forças MHD e/ou de tensão superficial em presença no sistema.

4.5 Tensão Superficial na Zona e no Lago

A tensão superficial é outra força determinante da estabilidade do presente sistema, dado que a zona não é mais do que um capilar de material fundido flutuante. A tensão superficial do silício é variável com a temperatura segundo [19]

$$\gamma = 1{,}246 - 2{,}2\cdot 10^{-4} T \qquad (4.33)$$

pelo que à temperatura de fusão (1687K) é 0,875 Nm^{-1}. Para a superfície de separação entre duas fases com raios de curvatura principais R_1 e R_2, a pressão na interface é dada pela formula de Laplace

$$\Delta p = \gamma\left(R_1^{-1} + R_2^{-1}\right) \qquad (4.34)$$

A altura máxima do menisco numa placa cujo ângulo de contacto com o líquido é θ (11º para o silício), é dada por

$$h = \left(\frac{2\gamma}{\rho g}\right)^{1/2}\left(1 - \sin\theta\right)^{1/2} \qquad (4.35)$$

com g a aceleração da gravidade, e ρ a densidade do líquido (2560 kgm^{-3} a 1687 K vs. 2300 kgm^{-3} para o sólido à mesma temperatura [20]) válida para fitas extraídas de um cadinho, ou seja com menisco não confinado, como nas técnicas *Dendritic-Web* ou *String-Ribbon* [21, 22, 23]. Ou seja, mesmo com suporte lateral, a largura de uma zona flutuante de silício está limitada ao valor máximo de 7,5 mm e inferior no caso da presença de uma camada de óxido na sua superfície. Variações da largura da zona, isto é da altura do menisco, ao longo da largura da placa, podem originar ligeiras variações de espessura da fita extraída.

A estabilidade de lagos horizontais flutuantes pressurizados (inferiormente) foi estudada por alguns investigadores [24] e resultou na seguinte condição de estabilidade para lagos circulares de raio R

$$R \le k\left(\frac{2\gamma}{\rho g}\right)^{1/2} \qquad (4.36)$$

com k = 2,71 (o segundo factor designa-se de constante de capilaridade). Em lagos rectangulares de comprimento a e largura b ≤ a a mesma fonte apresenta

$$\left[\left(\frac{2}{a}\right)^2+\left(\frac{1}{b}\right)^2\right]^{-1} \le \frac{\pi^2\gamma}{\rho g} \qquad (4.37)$$

Para lagos circulares não pressurizados, como no presente caso, estima-se que k esteja entre 0,81 (como na equação (4.35)) e 1,22. A pressão interna no lago é, naturalmente, $2\gamma/r_c$ com r_c aqui o raio de curvatura da superfície. Para uma superfície esférica e um ângulo de molhagem θ vem $r_c = R/\sin\theta$, pelo que um lago com R = 5 mm tem Δp = 67 Pa (2,7 mm de coluna de silício líquido). Os valores máximos medidos para a flecha do lago são da ordem da espessura da placa onde é realizado. No caso da zona, como o raio de curvatura no plano ortogonal à placa que contém a zona é infinito, a pressão é γ/r_c pelo que, dada a pequena largura daquela, a (de)pressão pode ser muito elevada, especialmente próximo das condições de ruptura.

Verificou-se que lagos com pouca massa inicial são instáveis devido à possibilidade de ruptura com a queda das bolas de silício ou por perda de fundido por capilaridade, caso haja acumulação de massa não fundida na superfície. Este efeito foi observado quer para adição de massa sob a forma de bolas (v. foto. 4.19) quer sob a forma de pó. A forma de estabilização encontrada para este problema foi a utilização de uma placa para o lago

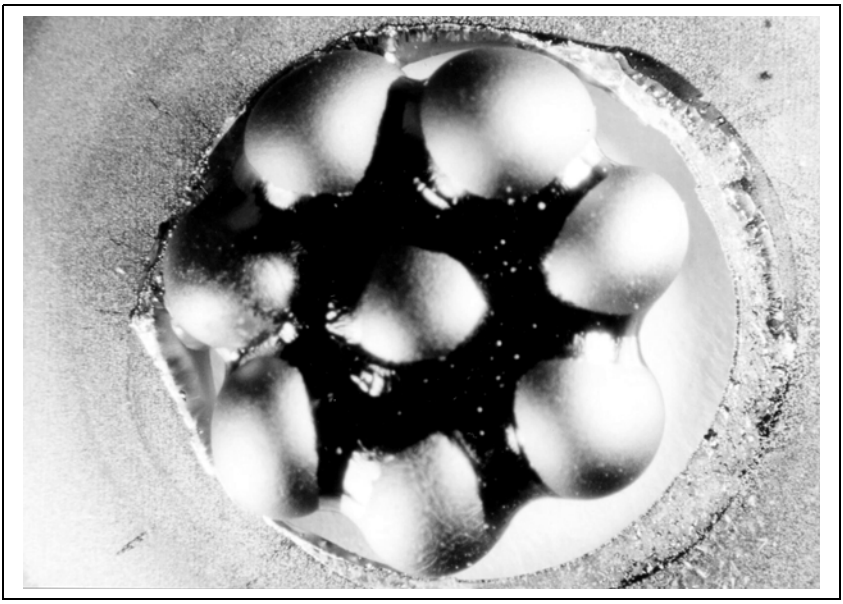


Figura 4.19 Ruptura de um lago com cerca de 7,5 mm de diâmetro por capilaridade para os interstícios das bolas de silício acrescentadas.

mais espessa. Alternativamente pode usar-se uma pequena placa de silício ($12 \times 12 \times 0{,}7$ mm^3) sobreposta ao eléctrodo que serve de suporte ao lago (v. fotos. 2.20, 4.17, 4.18). A formação deste solda a placa ao eléctrodo, aumentando o volume de fundido inicial. Por vezes a placa não funde em toda a sua espessura, o que significa que o lago deixa de estar suportado apenas pela tensão superficial, ficando contido num *cadinho* de silício que não pode, por isso, romper-se pela queda das bolas. Refira-se ainda que a desoxidação da superfície das bolas de silício numa solução de HF antes de as colocar no lago promove a sua rápida absorção e evita a formação de óxidos voláteis que se depositam nas superfícies reflectoras do forno e degradam a sua eficiência.

4.6 Alimentação da Zona Fundida

Do ponto de vista da estabilidade, o sistema que compreende a zona fundida e o lago, põe problemas de equilíbrio das forças em presença. A condição de estabilidade deverá corresponder ao equilíbrio das pressões devidas à tensão superficial e ao *pinch* (o efeito da gravidade é negligível, com o sistema nivelado). As curvaturas das superfícies devem portanto ajustar-se, em cada instante e em cada ponto, às condições de corrente eléctrica e largura da zona / lago. A tensão superficial e pressão de *pinch* estão relacionadas, ambas dependem fortemente da largura da zona e esta da corrente no sistema. Ambas são muito maiores (em valor absoluto) na zona do que no lago. Aparentemente o equilíbrio só é possível no intervalo de correntes de operação referido na secção 4.4.

Um problema de estabilidade experimentado, em particular quando a distância do lago à placa vertical é grande, advém da grande disparidade (até um factor de 2, dependendo da potência óptica) entre a corrente de fecho da zona na placa vertical e aquela que é necessária para efectuar a ligação ao lago. Ou seja quando a zona chega ao lago já excedeu, na placa vertical, a largura que pode ser suportada sem instabilidades ou mesmo colapso. Minimizando a importância relativa da componente óptica conseguem-se zonas de largura mais uniforme, mas as correntes exigidas são muito elevadas e os efeitos do *pinch* parecem manifestar-se fortemente, tornando o sistema muito instável. Por outro lado minimizando a componente eléctrica, aumenta-se o risco de quebra de continuidade da zona entre a placa vertical e o lago, sobretudo ao nível da placa intermédia. Assim, é necessário achar uma solução de compromisso entre as duas componentes (v. sec. 3.1).

O transporte de massa do lago para a zona na placa vertical, a partir da qual se pretende extrair fita, parece ser determinado principalmente pela tensão superficial, sendo que esta gera uma pressão positiva no lago (superfícies convexas devido à adição de massa) e uma pressão negativa na zona (superfícies côncavas devido à extracção de massa). Por outro lado a

pressão de *pinch* induz um fluxo em sentido contrário pelo que, em certas condições de largura da zona e curvatura das superfícies, poder-se-à estabelecer um equilíbrio de caudal nulo, o que explica as extraordinárias dificuldades encontradas no processo experimental.

Esta técnica apresenta, contudo, problemas evidentes devidos às severas restrições que impõe ao caudal de fundido para a fita em crescimento, e portanto à taxa de crescimento. Isto deve-se principalmente à pequena secção de passagem do fundido, uma vez que toda a massa é injectada por um dos bordos (ou eventualmente pelos 2) da fita. A secção de passagem do fundido é portanto igual ao produto da largura da zona pela espessura da fita extraída (ou ainda menor nas placas intermédias), o que torna muito difícil a realização de fitas finas por este método. A realização de fitas largas põe também problemas, não só devido aos elevados caudais que exige como às perdas por viscosidade em canais longos e muito estreitos. De acordo com a fórmula de Hagen-Poiseuille [25], o caudal volúmico (em regime laminar) num tubo de raio r é

$$Q = -\frac{\pi r^4}{8\mu} \nabla p \qquad (4.38)$$

em que μ é a viscosidade ($8{,}8 \cdot 10^{-4}$ Pa·s a 1687K) e ∇p o gradiente de pressão. O caudal à saída do lago deve portanto ser Q = VLe com V a velocidade de extracção de uma fita de largura L e espessura e. Repare-se na dependência com o quadrado da área de passagem. Como a largura da zona depende da corrente e está limitada devido ao advento das instabilidades, os caudais elevados, que são desejáveis para ter taxas de extracção de fita interessantes, só podem conseguir-se com gradientes de pressão também muito elevados.

Uma das primeiras ideias para obviar os problemas de transferência de massa consistia em criar um desnível hidrostático entre o lago e a zona na placa vertical. Alternativamente, mas de mais difícil implementação, seria a pressurização da região do forno que contém o lago relativamente à da zona (v. sec. 4.5). Outra possibilidade consistiria na aplicação de um campo magnético perpendicular ao plano da placa vertical, conjugado com corrente longitudinal (i.e. segundo a direcção de crescimento), implementado assim uma bomba magnetoidrodinâmica. A corrente longitudinal poderia aplicar-se por um sistema de comutação alternada com a corrente transversal (i.e. segundo a direcção da zona – v. secs. 1.2, 1.4, 4.1).

Nenhuma das referidas ideias veio contudo a ser implementada, e as grandes dificuldades encontradas na demonstração de transferência efectiva de massa em *condições estáveis* fizeram duvidar da existência de ligação hidráulica, entre o lago e a zona na fita, através da placa intermédia. A confirmação disto obteve-se, todavia, pela observação de oscilações na superfície da zona com a queda de bolas de silício no lago. Este facto

constitui, por isso, um teste corrente da continuidade da zona. Outra evidência de transferência de massa é que ao extrair fita sem acrescentar material, observa-se o *esvaziamento do lago* (redução da convexidade). Em *condições instáveis*, que precedem diversos modos de ruptura, observam-se frequentemente transferências de massa da zona para o lago e vice-versa, com acumulação do correspondente material num ou noutro lado da placa intermédia, conforme referido na secção 4.4.

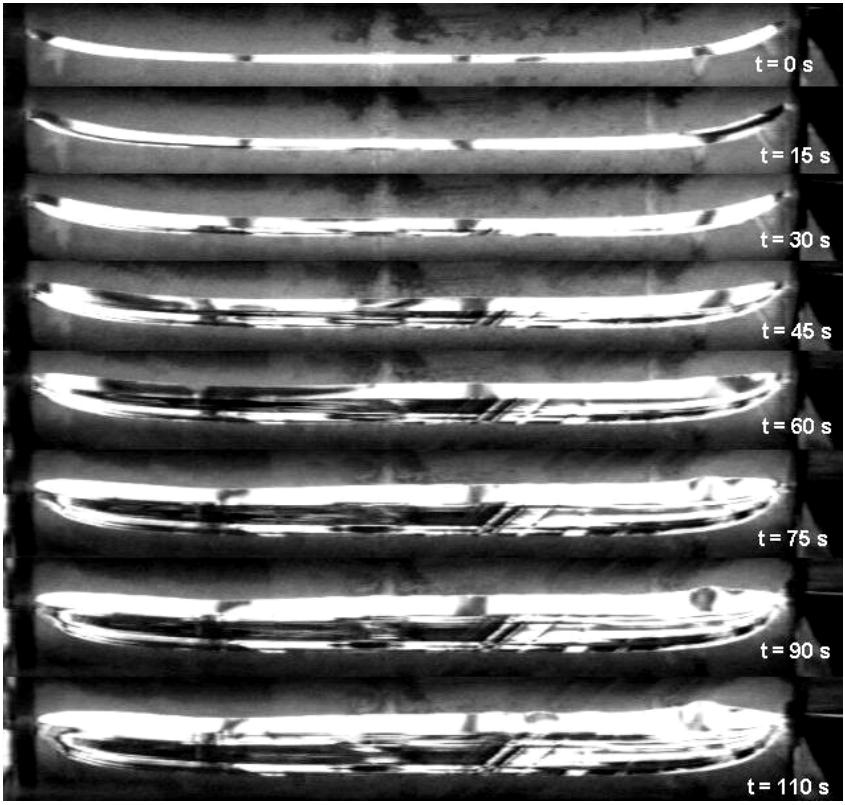


Figura 4.20 Extracção de fita a partir de uma zona eléctrica alimentada por um lago. A extracção efectua-se a 1,1 $mm \cdot min^{-1}$ (para baixo) e é acompanhada de uma pequena deflexão da placa do lago (do lado esquerdo), na mesma direcção. A largura inicial da zona (parte mais brilhante acima da área cristalizada) é 0,36 mm e a final é 0,75 mm. A protuberância que se desenvolve do lado direito da zona a partir dos 75 s e que tem 1,2 mm de largura aos 110 s acabará por determinar a ruptura da mesma. A área cristalizada final é cerca de 2,4 mm.

A maior parte das experiências em que foi tentada extracção de fita (como a da fig. 4.20), terminou por ruptura a zona, não podendo por conseguinte determinar-se se houve extracção efectiva. A formação de pontes sólidas não

parece, no entanto, ser a raiz do problema, mas sim a diminuição da espessura da zona até valores críticos, o que indica que, mesmo nas fitas que registaram um pequeno aumento de comprimento (~2,0 mm), este não foi acompanhado por um correspondente acréscimo de massa. Existe apenas um caso confirmado por gravimetria de um acréscimo de massa (Δm = 22,7 mg), numa fita de secção 31,25 $\times$ 0,35 mm^2, extraída à velocidade mínima permitida pelo sistema de translação, a saber, 1,1 $mm \cdot min^{-1}$, o que resulta num caudal de aproximadamente 5 $mm^3 min^{-1}$, pelo que a espessura final média da área crescida é estimada como 145 μm, ou seja quase 60% menos do que a espessura inicial. Nestas amostras o colapso parece só ter sido evitado pelo término antecipado da experiência, o que indica que as condições de crescimento são transientes de curta duração. Aparentemente o caudal através da placa intermédia é insuficiente, talvez devido a uma secção de passagem demasiado pequena ou insuficiente pressão para transferência de massa. Todas estas amostras fracturaram no arrefecimento devido a tensões internas.

4.7 Referências

[1] K. Kaneko et al., *Manufacturing of polycrystalline silicon ingot by electromagnetic casting*, Eleventh E.C. Photovoltaic Solar Energy Conference, Harwood Academic Publishers, Switzerland, 1993, p. 1070.

[2] S. Chandrasekhar, *Hydrodynamic and Hydromagnetic Stability*, Oxford University Press, U.K., 1961.

[3] J.D. Jackson, *Classical Electrodynamics*, 2nd Ed., John Wiley & Sons, 1975.

[4] H. Ming Liaw, *Crystal Growth of Silicon*, Handbook of Semiconductor silicon Technology, Edited by W.C. O'Mara, R.B. Herring & L.P. Hunt, Noyes Publications, U.S.A., 1990, p. 94.

[5] Landolt-Börnstein, *Numerical data and functional relationships in science and technology*, Edited by K.-H. Hellwege e O. Madelung, Vol.17 - Semiconductors, Springer-Verlag, 1984.

[6] J.J. Derby, *Theoretical modeling of Czochralski crystal growth*, MRS Bulletin, **13**, 10, (1988) 29.

[7] W.M. Bullis, H.R. Huff, *Silicon for microelectronics*, The Encyclopedia of Advanced Materials, Edited by D. Bloor, R.J. Brook, M.C. Flemngs e S. Mahajan, Pergamon, UK, 1994, p. 2478.

[8] W.M. Bullis, *Silicon Material Properties*, Handbook of Semiconductor silicon Technology, Edited by W.C. O'Mara, R.B. Herring & L.P. Hunt, Noyes Publications, U.S.A., 1990, p. 347.

[9] T. Suzuki et al., *Process for solidification in a magnetic field with a D.C. heater,* United States Patent Nº 4619730, Oct. 28, 1986.

[10] T. Soma, H.-M. Kagaya e M.R. Brozel, *Thermal expansion coefficients of c-Si*, 1998, Properties of Crystalline Silicon, Edited by Robert Hull, INSPEC, The Institution of Electrical Engineers, London, 1999, p. 153.

[11] H.M. Ettouney, R.A. Brown, *Effect of heat transfer on melt/solid interface shape and solute segregation in edge-defined film-fed growth: finite element analysis*, J. Crystal Growth, **58**, (1982) 313.

[12] A. Mühlbauer et al., *Numerical simulation of heat and mass flow during directional solidification of silicon prepared by advanced carbothernic reduction*, Ninth E.C. Photovoltaic Solar Energy Conference, Kluwer Academic Publishers, The Netherlands, 1989, p. 451.

[13] L.J. Giling*, Elementary Semiconductors: Silicon*, Cristal Growth Science and Technology, International School of Crystallography 13th Course, NATO Advanced Study Institute, 1987.

[14] J.C. Henriques, *Desenvolvimento de Técnicas de Recristalização de Fitas de Silício para Aplicação Fotovoltaica*, Tese de Doutoramento, Faculdade de Ciências da Universidade de Lisboa, 2002.

[15] M.A. Uman, *Introduction to plasma physics*, McGraw-Hill Book Company, 1964.

[16] M.G. Linton, R.B. Dahlburg, G.H. Fisher e D.W. Longcope, *Nonlinear evolution of kink-unstable magnetic flux tubes and solar δ-spot active region*, The Astrophysical Jornal **507**, (1999) 404.

[17] M.G. Linton, G.H. Fisher, R.B. Dahlburg e Y. Fan, *Relationship of the multimode kink instability to δ-spot formation*, The Astrophysical Jornal **522**, (1999) 1190.

[18] Y. Fan, E.G. Zweibel, M.G. Linton e G.H. Fisher, *The rise of kink-unstable magnetic flux tubes in the solar convection zone*, The Astrophysical Jornal **505**, (1998) L59.

[19] S.C. Hardy e M.R. Brozel, *Surface tension of liquid Si*, Properties of Crystalline Silicon, Edited by Robert Hull, INSPEC, The Institution of Electrical Engineers, London, 1999, p. 170.

[20] J.C. Brice e M.R. Brozel, *Melting points of Si*, Properties of Crystalline Silicon, Edited by Robert Hull, INSPEC, The Institution of Electrical Engineers, London, 1999, p. 155.

[21] Y.A. Tatarchenko, *Shaped Crystal Growth*, Klumer Academic Publishers, The Netherlands, 1993.

[22] R.L. Wallace et al., *String-Ribbon – A new silicon sheet growth method*, Second World Conference on Photovoltaic Solar Energy Conversion, Report EUR 18656 EN, Office for Official Publications of the European Communities, Luxembourg, 1998, p. 1818.

[23] G.K. Batchelor, *An Introduction to Fluid Dynamics*, Cambridge University Press, U.K., 1967.

[24] W.G. Pfann, *Zone Melting*, 2nd Ed., John Wiley & Sons, USA, 1966.

[25] F.M. White, *Fluid Mechanics*, 2nd Ed., McGraw-Hill Book Company, 1986.

5. Conclusão

Este trabalho começa por enquadrar a técnica estudada no contexto de outras afins em operação ou desenvolvimento na indústria, que fazem uso de correntes induzidas por campos electromagnéticos para aquecimento, suspensão, agitação ou controlo da convecção do fundido. Alguns destes métodos permitem evitar o contacto do fundido com o molde, reduzir a incorporação de impurezas e uniformizar a composição do cristal em crescimento, devido ao efeito de levitação magnética e de variação do coeficiente de distribuição efectivo dos materiais. Especial atenção é concedida ao trabalho precursor de W. G. Pfann [1] com zonas fundidas eléctricas e *lagos* de alimentação de matéria-prima. Mostram-se também duas técnicas patenteadas para geração de fitas de silício por passagem de corrente transversal (i.e. perpendicularmente à direcção de crescimento) directamente no material, apresentando muitas semelhanças de princípio com o método exposto neste trabalho.

5.1 Cristalização e Recristalização por Zona Fundida Eléctrica Linear

É também Pfann quem sugere diversos processos de movimentação das zonas fundidas para, por varrimento destas, recristalizar materiais. Isto normalmente realiza-se por imposição de um gradiente de temperatura adequado no material, o que pode fazer-se por intermédio dos próprios eléctrodos de injecção da corrente, por utilização de blindagens ou isolamento térmico, por aquecimento com radiação ou por modulação da forma do menisco. Alguns destes métodos foram re-descobertos e utilizados no presente trabalho. Curiosamente é também possível movimentar a zona (a baixa velocidade) mesmo na ausência de gradientes de temperatura, o que constitui uma alternativa muito interessante do ponto de vista de redução das tensões internas nos materiais, problema especialmente importante nas técnicas de geração de fitas de silício, pela limitação que impõe à taxa de crescimento. Isto pode fazer-se de duas formas:

a) Por efeito de Peltier associado a correntes longitudinais ou seja na direcção de varrimento da zona.

b) Por electrodifusão de impurezas com elevada mobilidade iónica. A transferência destas de uma interface para a outra (segregação) da zona origina a solidificação na primeira e a fusão na segunda (segundo a curva de *solidus* no diagrama de fases).

A evolução da presente técnica passou também pela utilização de fornos com pré-aquecimento resistivo das placas de silício, para estudo do comportamento da zona, e por tentativas de estabilização por retroacção óptica passiva a partir da própria zona (fornos de cavidade cilíndrica). Foi experimentado grande número configurações para eléctrodos de grafite e de silício com vista à demonstração da possibilidade de recristalização por zona eléctrica. Isto foi finalmente conseguido suportando os bordos das fitas por placas – *caixilhos* – de grafite ou silício de pequenas dimensões, efectuando o varrimento da zona por deslizamento do contacto eléctrico nestas placas, sem movimento delas relativamente à fita.

Os caixilhos de grafite criam o gradiente térmico necessário ao deslocamento da zona, mas provavelmente só em fitas estreitas e a baixas velocidades, a máxima conseguida foi de 5,4 $mm \cdot min^{-1}$ numa fita com 20 mm de largura. Os caixilhos de silício não criam o gradiente térmico necessário pelo que a recristalização só é possível com assistência óptica, todavia as velocidades são também superiores tendo-se atingido um máximo de 12,5 $mm \cdot min^{-1}$. A segunda opção têm a desvantagem das placas de

suporte ficarem soldadas à fita o que geralmente inviabiliza a sua remoção sem fractura daquela. A qualidade das amostras obtidas por estes métodos é superior à da média das obtidas por recristalização óptica simples em árgon, tendo-se realizado células fotovoltaicas simples com rendimentos até 6,5% nestes materiais.

Apesar do relativo sucesso dos processos de recristalização, a técnica foi primariamente desenvolvida com vista à extracção de fitas de silício directamente a partir de uma zona eléctrica linear, para o que foram consideradas duas configurações diferentes:

a) Bordos estabilizados por fibras, à semelhança do que é feito na técnica de geração de fitas *String-Ribbon*. Esta possibilidade foi abandonada devido aos problemas de planaridade que põe para as fitas produzidas (dependente da trajectória da zona) e da possibilidade de formação de pontes sólidas (entre a fita e a placa horizontal) em todo o perímetro da zona.

b) Bordos estabilizados por placas silício. Esta possibilidade oferece melhor garantia de planaridade mas com grandes problemas de transporte de massa do lago de alimentação para zona através da placa intermédia.

Ambos os métodos impossibilitam a segregação de impurezas durante o crescimento devido à pequena dimensão da zona e ao caracter unidireccional do escoamento de fundido.

Diversas alternativas foram estudadas para a realização do lago de silício para alimentação da zona fundida. A escolha acabou por ser determinada pela facilidade de adaptação ao aparato existente e pela necessidade de potência suficiente para permitir a dimensão de lago e taxa de incorporação de bolas de silício pretendidos para o processo. O uso de uma lâmpada de arco para o efeito constitui, todavia, uma solução pouco eficiente e exige o uso de um *concentrador sem imagem* (espelho cónico) auxiliar para obter a densidade de radiação necessária no foco.

Lagos com pouca massa inicial são instáveis devido à possibilidade de ruptura com a queda das bolas de silício ou por perda de fundido por capilaridade para estas, pelo que a placa onde são realizados deve ser mais espessa do que a fita que se pretende crescer. Observa-se, por vezes, que a acumulação de sucessivas camadas de bolas não fundidas nos bordos gera *castelos* que elevam o nível do lago, causando instabilidade e dificultando o transporte de massa para a zona. O transporte de bolas até ao lago realiza-se por um sistema vibratório, ainda não optimizado uma vez que o avanço das bolas é descontínuo e variável para a mesma amplitude de excitação.

5.2 Controlo do Sistema e Distribuição de Temperatura

O mecanismo de geração das zonas fundidas por concentração da corrente eléctrica deve-se ao acréscimo exponencial da condutividade eléctrica e decréscimo da condutividade térmica com a temperatura, característicos dos materiais semicondutores. A posição de equilíbrio da zona é determinada pela geometria do material onde é realizada e pelas perdas com o ambiente, pelo que a escolha de placas de silício com dimensões adequadas é uma forma passiva de controlo e a imposição de gradientes térmicos externos, por exemplo por concentração óptica, uma forma activa de controlo.

O controlo do sistema em tensão, conforme foi realizado, põe problemas particulares, devido à necessidade de uma elevada tensão de arranque – *ignição* – consequência da alta resistência inicial das placas de silício. Contudo uma vez atingida uma temperatura de aproximadamente 700 K a retroacção positiva intrínseca (resistência dinâmica negativa: $R_d = dV/dI < 0$) faz com que, para a mesma tensão aplicada, a corrente suba fortemente com a temperatura e a evolução do sistema para o equilibro, no aquecimento ou arrefecimento, seja abrupta. Os tempos de resposta nos transientes são muito curtos. Por esta razão o controlo em corrente, com uma fonte de comutada programável, para além de muito mais eficiente, facilitaria grandemente o trabalho e, evitando o controlo manual pelo operador, tornaria os resultados mais reprodutíveis. Todavia, na ausência de tal fonte os problemas de estabilidade e controlo foram resolvidos de formas alternativas:

a) Por colocação de resistências óhmicas em serie com a placa de silício, adaptadas à configuração interna, como as dimensões das placas e as resistências de contacto, por forma a garantir estabilidade na ignição (alta tensão) sem penalizar a corrente no regime de operação (alta corrente).

b) Por pré-aquecimento óptico, podendo assim originar uma R_d positiva no arranque, o que torna o sistema muito estável e fácil de controlar, contudo, à custa de maior consumo energético.

c) Por uma solução híbrida de acoplamento do circuito eléctrico ao óptico, fazendo com que o aumento da resistência das lâmpadas internas contrarie o decréscimo da resistência da placa de silício com a corrente. Esta configuração tem um comportamento semelhante à a) até a temperatura de fusão e é bastante mais eficiente que a b).

Na recristalização com suportes de grafite a potência eléctrica empregue é cerca de 350 W enquanto que com suportes de silício (com componente óptica) é até 1,5 kW, no entanto devido à maior velocidade e largura possíveis na segunda variante o consumo energético por unidade de área recristalizada é semelhante em ambos os casos, estimado em 37-39 $kWh \cdot m^{-2}$, ou seja cerca de 50% superior ao da recristalização exclusivamente óptica. Estes valores não contam com as perdas nas resistências de controlo externas ao forno. A potência eléctrica dissipada nas placas de silício varia de forma aproximadamente linear com a corrente mas a potência total do sistema, devido às resistências de controlo e às lâmpadas internas, tem uma variação parabólica e, em condições de operação é 1-2,5 kW, dependendo da configuração escolhida. Observou-se que as funções eléctricas corrente tensão e potência nas placas apresentam também uma dependência aproximadamente linear na largura e espessura daquelas mas fortemente não-linear com a potência óptica aplicada. Foram encontradas funções que se ajustam aos resultados experimentais. Verificou-se que apenas uma fracção da potência na placa é efectivamente dissipada na zona fundida, devido à baixa resistividade do silício líquido.

As características V(I) mostram um salto característico, sobretudo nas curvas de potência, aquando da formação da zona fundida, que indica o ponto de fecho efectivo da zona com maior rigor do que a observação directa da mesma. As mesmas características manifestam fenómenos de histerese sempre que hajam transientes rápidos de temperatura e, mesmo próximo do equilíbrio, no fecho da zona fundida. Isto deve-se provavelmente à absorção e libertação da energia correspondente à entalpia de fusão do material, o que parece corroborado pela observação de que as áreas dos ciclos variam de 3,5-4 W na situação sem aquecimento óptico para cerca de 0,5 W na situação com elevado aquecimento óptico, todavia reconhece-se a necessidade de medidas mais rigorosas para estabelecer definitivamente esta observação.

Da determinação dos perfis de temperatura nas placas verificou-se que na situação de aquecimento exclusivamente eléctrico o perfil é razoavelmente bem aproximado por uma função simples do tipo hiperbólico. O gradiente de temperatura junto à interface de solidificação é de 250-350ºCmm^{-1} pelo que, nesta situação, são teoricamente possíveis velocidades de cristalização até 100 $mm \cdot min^{-1}$. Esta vantagem das zonas eléctricas não é todavia susceptível de vir a ser aproveitada uma vez que as taxas de variação dos gradientes, que determinam as tensões internas e deformação plástica das fitas, são também muito elevadas. No que respeita aos transientes de temperatura, e pelas razões explicadas acima, observou-se que com apenas 1 A (~90 W) a temperatura no bordo da placa de silício, junto ao contacto do eléctrodo, sobe para 585ºC e ao centro para 365ºC. A diferença de temperatura entre o centro e o bordo atinge 435ºC,

imediatamente antes da fusão deste (~300 W), o que gera um gradiente transversal na placa de quase $30^{o}Cmm^{-1}$ que constitui a força motora para o avanço da zona.

5.3 Estabilidade da Zona Fundida Eléctrica Linear

A estabilidade da zona fundida e o transporte de massa do lago para a fita em crescimento apresentaram grandes dificuldades experimentais, razão pela qual é dedicada considerável atenção à análise destes problemas. As zonas fundidas eléctricas não são mais do que capilares de fluido condutor em equilíbrio por forças de gravidade, de tensão superficial e magnetoidrodinâmicas. São por isso expostos alguns princípios físicos elementares aplicáveis aos fenómenos em causa evidenciando-se, por exemplo, que a força de Lorentz é constituída pela soma de um termo de pressão hidrostática transversa às linhas de força (*pinch*) e um termo de tensão segundo as linhas de força do campo magnético, ambos de magnitude $B^2/2\mu$ e, portanto, proporcionais à razão do quadrado da corrente pela sua secção de passagem. Em zonas muito finas estabilizados pela tensão superficial, como no presente caso, o campo de velocidades no fundido é completamente dominado pelas correntes de Marangoni (termocapilares) à superfície, as quais podem ter velocidades até umas 100 vezes a taxa de crescimento dos cristais.

Procuram-se explicações (tentativas) para as instabilidades observadas, em particular de ondulação da zona e dos seus modos característicos de ruptura, por analogia com fenómenos típicos observados em tubos de fluidos condutores, mostrando as causas e condições para o seu desenvolvimento. As instabilidades mais características nesses tubos são designadas de *Sausage* e *Kink*. A primeira origina um tubo de secção variável sem alterar a curvatura do mesmo, a segunda origina uma distorção sem alterar a secção do tubo. Em ambos os casos a pressão do *pinch* electromagnético desempenha uma papel preponderante e tende a acentuar e propagar as perturbações até ao colapso do tubo. A ondulação da superfície característica, principalmente da primeira instabilidade, é análoga à que ocorre na bem conhecida instabilidade hidrodinâmica de Rayleigh-Taylor. A presença de um campo magnético axial no tubo (em adição ao campo azimutal) conduz a instabilidades helicoidais quando a torção das linhas de campo excede um valor crítico que depende das dimensões do tubo.

As instabilidades helicoidais apresentam grandes semelhanças com as designadas neste trabalho como *chouriços* e que se manifestam por vibração da superfície do líquido e ondulação sinusoidal dos bordos da zona, com amplitude e período que aumentam, em primeira aproximação, linearmente com a largura da zona. Esta é função da corrente e tem, em condições

estáveis numa placa com 350 μm de espessura, valores inferiores a 1 mm, podendo atingir perto de 2 mm nos bordos em condições próximas da ruptura. O advento das instabilidades marca o limite operacional do sistema e ocorre a cerca de $3/2I_0$ sendo que a ruptura geralmente ocorre a $2I_0$ (I_0 é corrente de fecho da zona, dependente da potência óptica no sistema). A largura da zona sofre neste intervalo um aumento para o dobro. A recristalização em condições de instabilidade origina estrias na superfície das fitas.

As zonas de largura variável são instáveis uma vez que o *pinch* origina transporte de massa das áreas mais estreitas para as mais largas, acabando eventualmente por originar o colapso da zona. As rupturas com *esvaziamento* desta para o lago geram formações características em forma de montículo. O efeito pode, no entanto, ser compensado pela tensão superficial da zona, pelo que o equilíbrio deve conseguir-se por variação da curvatura das superfícies líquidas, que se ajustam em cada instante e em cada ponto, às condições de corrente eléctrica e largura da zona e lago. Os problemas experimentados, especialmente quando a distância do lago à placa vertical é grande, advêm da grande disparidade entre a corrente de fecho da zona na placa vertical e aquela que é necessária para efectuar a ligação ao lago. Ou seja quando a zona chega ao lago já excedeu, na placa vertical, a largura que pode ser suportada sem instabilidades ou mesmo colapso.

A presente técnica apresenta problemas evidentes de transporte de massa para a fita em crescimento devidos às severas restrições que impõe ao caudal de fundido e, portanto, à taxa de extracção. Isto deve-se principalmente à pequena secção de passagem do fundido, sobretudo para fitas finas ou de grande largura, uma vez que toda a massa é injectada por um dos bordos. Foram consideradas, mas não implementadas, várias soluções para este problema:

a) Criar um desnível hidrostático entre o lago e a zona na placa vertical.

b) Pressurizar a região do forno que contém o lago relativamente à da zona (particularmente difícil neste sistema).

c) Aplicar um campo magnético perpendicular ao plano da placa vertical, conjugado com corrente longitudinal (i.e. segundo a direcção de crescimento), implementado assim uma bomba magnetoidrodinâmica. Esta é uma ideia recente sugerida pelo estudos dos problemas de estabilidade da zona.

A maior parte das experiências em que foi tentada extracção de fita, terminou em ruptura a zona por diminuição da espessura da placa até valores críticos. Nas experiências em que houve crescimento o colapso prece só ter sido evitado pelo término antecipado das mesmas. Aparentemente o caudal através da placa intermédia é insuficiente, talvez devido a um bloqueio físico da passagem ou insuficiente pressão para transferência de massa. Todas estas amostras fracturaram no arrefecimento devido a tensões internas.

Apesar de interessantes, e provavelmente originais, as observações dos fenómenos associados à Zona Fundida Eléctrica Linear, têm um interesse mais académico que prático. O objectivo inicial do projecto foi, todavia, frustrado, uma vez que na actual configuração ficou por demostrar a possibilidade de um crescimento sustentado de fita, não tendo conseguido ultrapassar-se condições transientes de cristalização. Embora o estudo desta possibilidade tenha consumido praticamente todo o tempo de doutoramento, remanescem ainda muitos problemas por explicar e resolver antes que esta técnica possa considerar-se uma verdadeira alternativa, na geração de fitas de silício para aplicação fotovoltaica.

5.4 Referências

[1] W.G. Pfann, *Zone Melting*, 2nd Ed., John Wiley & Sons, USA, 1966.